1961

Beiträge zur Kenntnis offenkettiger α-Hydroxy- und α-Aminoketone sowie ihrer Reduktonformen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Doctor rerum naturalium)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes.

Vorgelegt von

Diplom-Chemiker Heinz Schneider

Saarbrücken

1961.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Promotionsdatum: 23.11.1961

Tag der mündlichen Prüfung: 9. und 10. November 1961

Der Dekan: Prof. Dr. Johannes Dörr

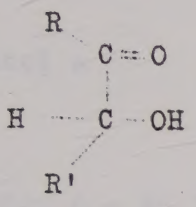
Berichterstatter: Prof. Dr. Bernd Eistert
Prof. Dr. Michael Ashworth

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. B. E i s t e r t ,
unter dessen Leitung diese Arbeit in der Zeit von Juli 1958 bis Februar 1960 entstanden ist, danke ich für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses interessanten Themas und für seine stets wohlwollende Unterstützung, die mir dabei zuteil wurde.

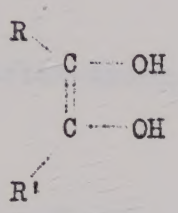
Beiträge zur Kenntnis offenkettiger α-Hydroxy- und α-Aminoketone sowie ihrer Reduktonformen.

I. Problemstellung und Aufgabe vorliegender Arbeit.

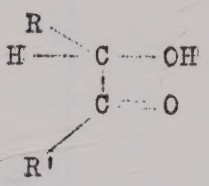
Einfache α-Hydroxyketone, die man in der aromatischen Reihe "Benzoine" nennt, sind formal mit Endiolen tautomer (I).



(a)



(c)



(b)

Sind R und R' verschiedene Substituenten (man spricht dann von "gemischten" oder unsymmetrischen Benzoinen), so existieren zwei isomere Ketole (a und b), deren gemeinsame Enolform das Endiol (c) ist. Von diesem ist cis-trans-Isomerie zu erwarten. Endiole zeichnen sich durch ihre reduzierende Eigenschaft, der sie auch die Bezeichnung "Reduktone" verdanken, aus. Diese reduzierende Eigenschaft tritt nun bei Ketolen im allgemeinen nur im alkalischen Medium zutage (z.B. Zuckernachweis mit Fehling'scher Lösung). Wir haben es dann allerdings nicht mit den freien Endiolen, sondern mit deren Anionen, den Endiolat-Ionen zu tun.

In Gegenwart von Protonenakzeptoren können durch Entzug von insgesamt 2 Protonen, sowohl aus den beiden isomeren Ketolen (a) und (b), wie auch aus dem Endiol (c) in einer Zweistufenreaktion die mesomeren Endiolat-Di-Anionen entstehen (1) (II).

Die nur im alkalischen Medium reduzierenden Anionen der Ketole bezeichnet man als R e d u k t o n a t e ; freie Endiole, die auch im sauren Medium reduzieren, nennt man

Beiträge zur Kenntnis stereoisomerer α-Hydroxy- und α-Amino-ketone sowie ihrer Reduktionsprodukte.

I. Problemstellung und Aufgabe vorliegender Arbeit.

Einfache α-Hydroxyketone, die man in der stereochemischen Reihe "Benzoine" nennt, sind formal mit Enolformen bestimmter (I).

(a) (c) (b)

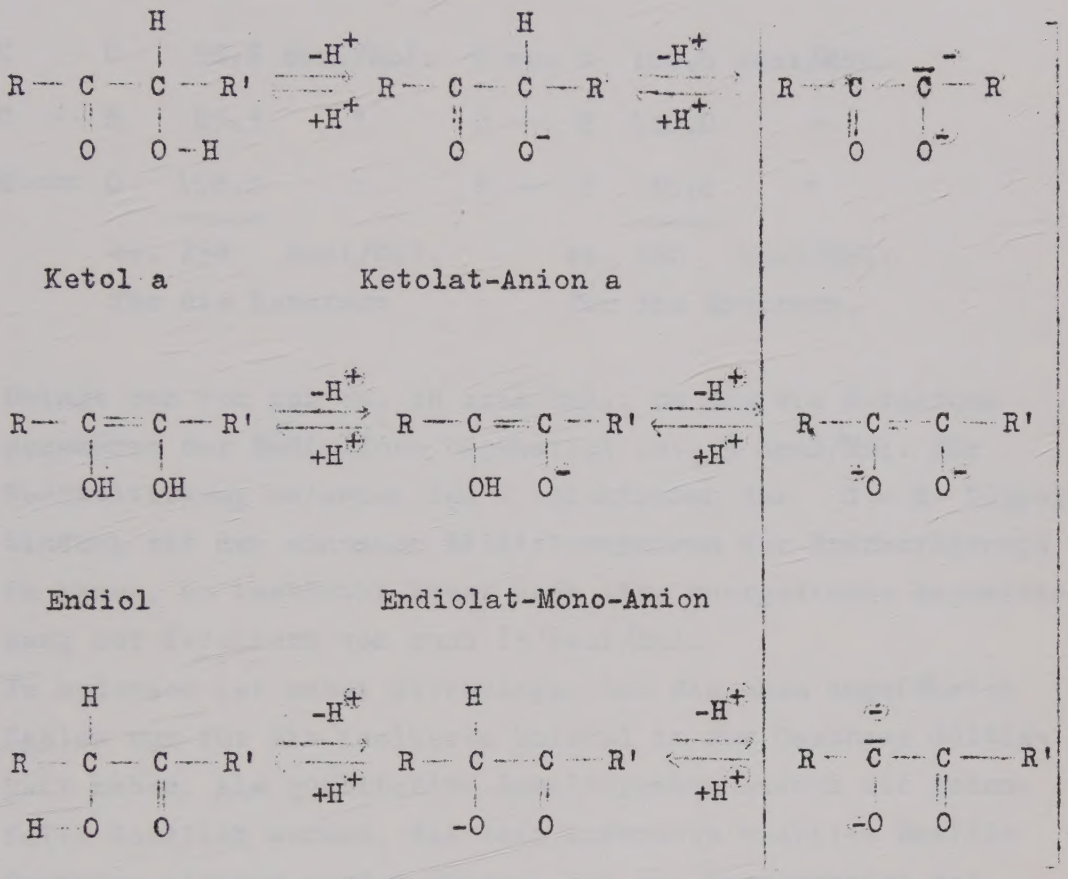
Sind R und R' verschiedene Substituenten (man spricht dann von "gemischten" oder unsymmetrischen Benzoinen), so existieren zwei isomere Enole (a und b), deren gemeinsame Enolform das Endiol (c) ist. Von diesen ist ein-isomere Isomerie zu erwarten. Endiole existieren auch durch ihre reduktionsfähige Eigenschaft, der sie auch die Bezeichnung "Reduktone" verdanken, aus. Diese reduktionsfähige Eigenschaft tritt nun bei Endiolen in alkalischem nur in minimalen Medium auf (z.B. Zuckerumsetzung mit Fehling'scher Lösung). Wir haben es dann allerdings nicht mit den freien Endiolen, sondern mit deren Anionen, den Endiolat-Ionen zu tun.

In Gegenwart von Protonendonatoren können durch Reihe von integrierend 2 Protonen, sowohl aus den beiden isomeren Enolen (a) und (b), wie auch aus den Endiol (c) in einer Zweistufenreaktion die isomeren Endiolat-Di-Anionen entstehen (I) (II).

Die nur in alkalischem Medium reduzierenden Anionen der Enolate, die auch in saurem Medium reduzieren, nennt man

a c i - R e d u k t o n e (2).

II.

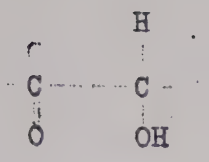


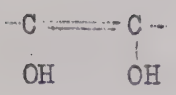
Ketol a | Ketolat-Anion a

Endiol | Endiolat-Mono-Anion

Ketol b | Ketolat-Anion b | Endiolat-Di-Anion

Man kennt nun von nur wenigen Benzoinen die freien Endiol-Formen. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß die Bildung der freien Endiole denselben Gesetzmäßigkeiten unterliegt wie die Keto-Enol-Tautomerie. Hier wie dort können als Maß für die Stabilität der Keto- und Enolform die Standard-Bindungsenergiewerte nach L. PAULING (3) zugrunde gelegt werden. Es errechnen sich darnach für:



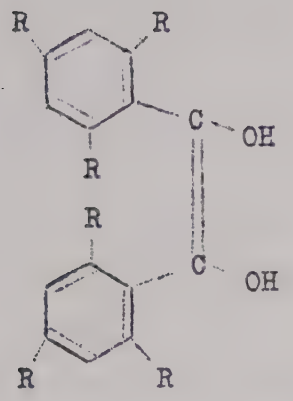


C — C	58,6 kcal/Mol.		C ═ C	100,0 kcal/Mol.	
C — H	87,3	"	C — H	110,0	"
C ═ O	152,0	"	C — O	70,0	"
	ca. 298	kcal/Mol.		ca. 280	kcal/Mol.
	für die Ketoform			für die Enolform.	

Bringt man von den ca. 18 kcal/Mol., um die die Ketolform gegenüber der Endiolform begünstigt ist, 5 kcal/Mol. für Wechselwirkung zwischen den π-Elektronen der C ═ C- Doppelbindung mit den einsamen Elektronenpaaren der Hydroxylgruppe in Abzug, so verbleibt immer noch eine energetische Begünstigung der Ketolform von rund 13 kcal/Mol.
Zu bedenken ist dabei allerdings, daß die oben angeführten Zahlen nur für die isolierte Molekel in der Gasphase Gültigkeit haben. Als qualitative Anhaltspunkte lassen sie jedenfalls deutlich werden, daß beim Auftreten stabiler Endiole Faktoren wirksam werden müssen, die zur Kompensation des "prototropen Arbeitsaufwandes" (4) von ca. 13 kcal/Mol. ausreichen, oder die die Ketisierung wenigstens für einige Zeit verhindern können.

R. C. FUSON und Mitarbeiter (5) haben ein Prinzip gefunden, nach dem es gelingt, die freien Endiolformen von Benzoinen zu stabilisieren. Substituiert man nämlich die ortho-Stellen im Benzoin mit sterisch stark hindernden Reste, so ist es möglich, die metastabilen Endiole zu isolieren (III_a- III_c), wenn man z.B. die entsprechenden Benzile katalytisch hydriert. Die Stabilität der Endiole nimmt mit der Größe der Reste R von III_a nach III_c zu.

III.



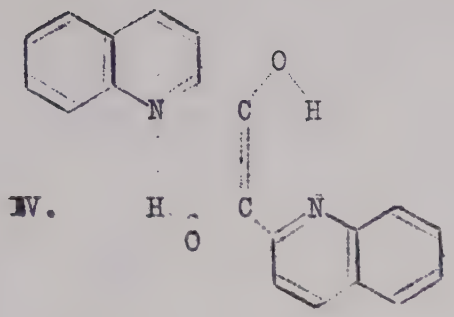
III_a. R .. $-CH_3$

III_b. R .. $-C_2H_5$

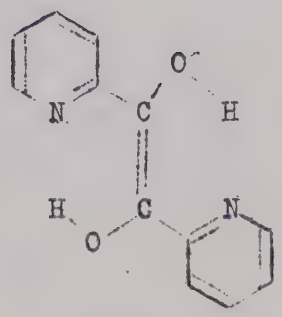
III_c. R .. $-CH(CH_3)_2$

So läßt sich III_c z. B. mehrere Wochen lang unverändert an der Luft aufbewahren, während III_a auch in fester Form rasch durch Luftsauerstoff zum entsprechenden Benzil dehydriert wird. Von den möglichen cis-trans-Isomeren zeigt die trans-Form die größere Beständigkeit. Das trans-Isomere von III_c wird z. B. durch stundenlanges Kochen mit HCl gesättigtem Methanol nicht zum Ketol isomerisiert.
In diesen Fällen kann die Stabilität der Endiole nur auf Verhinderung der Ketisierung durch die sterische Wirkung der Reste R beruhen; denn der Gewinn an Konjugationsenergie dürfte von III_a nach III_c immer geringer werden, da die beiden substituierten Benzolringe von III_a nach III_c immer mehr aus der gemeinsamen Ebene gedreht werden, wie sich an Stuart-Briegleb-Modellen zeigen läßt. Koplanarität ist aber Bedingung für das Wirksamwerden des Konjugationsenergiegewinnes.

Ein weiteres Prinzip, nach dem freie Endiolformen stabilisiert werden können, haben C. A. BUEHLER und J. O. HARRIES (6) gefunden. Für das aus Chinolin-α-aldehyd unter der Einwirkung von KCN entstehende sogenannte α-Chinaldoin-Endiol schlugen sie die Formel IV vor.



IV.

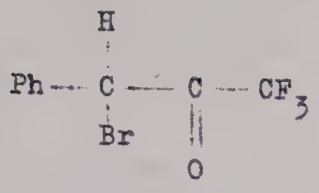


V.

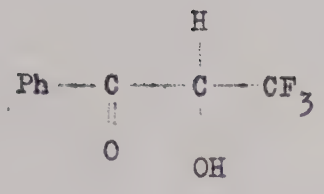
Für das aus Pyridin-α-aldehyd leicht erhältliche α-Pyridoin Endiol bewiesen B. EISTERT und H. MUNDER (7) durch topochemische Reaktionen eindeutig die Endiolstruktur V. Sie erhielten dabei das Diacetyl- und das Dibenzoylderivat sowie mit Phenylisocyanat das Bisurethan von V. Bei der Reaktion von α-Pyridion mit Benzoylchlorid in basischen Lösungsmitteln erhielten schon F. CRAMER und W. KRUM (8) das Dibenzoylderivat. Aus Umsetzungen in basischen Lösungsmitteln, in denen Endiolat-Ionen anzunehmen sind, läßt sich jedoch das Vorliegen freier Endiole nicht beweisen.

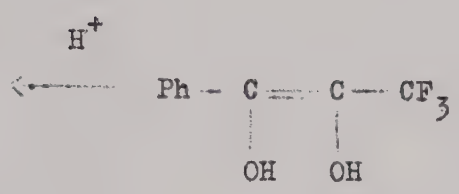
Die Diacylderivate des α-Pyridoin-Endiols spalten einen Acylrest bereits beim Erwärmen in Alkohol leicht ab und es bildet sich das Monoacylderivat der K e t o lform des α-Pyridoins. Es wird durch diese Befunde deutlich, daß die Endiolform V des α-Pyridoins nur dann stabiler ist als die Ketolform, wenn sie durch zwei koplanare Proton-Chelatringe fixiert ist. Wenn nur ein Ring aufgebrochen wird oder aus den Diacylderiv. ein Acylrest abgespalten wird, lagert sich die Endiolform spontan zur Ketolform um.

Ein weiteres Beispiel eines stabilen Endiols ist noch bemerkenswert. Bei der alkalischen Hydrolyse von 1,1,1-Trifluor-3-brom-phenylpropanon (2) VI_a und anschließendem vorsichtigem Ansäuern

VI.  VI_a

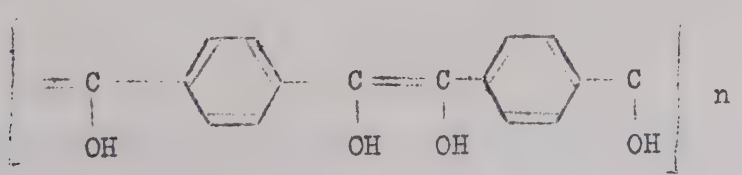
VI_b

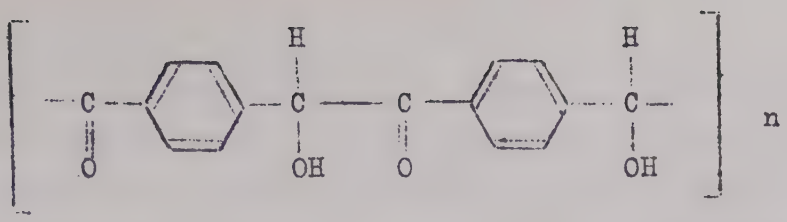
 VI_d

 VI_c

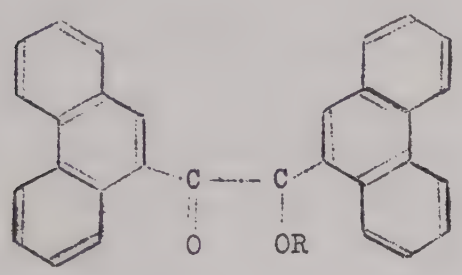
erhielten W. R. NES und A. BURGER (9) nicht etwa das zu erwartende Ketol VI_b, sondern fast gleiche Mengen des isomeren Ketols VI_d und des Endiols VI_c. Durch Zugabe von Säuren lagert sich das Endiol irreversibel in das Ketol VI_d um. Hier wird offenbar durch den induktiven Effekt der $-CF_3$-Gruppe die Energiedifferenz zwischen Ketol- und Endiolform vermindert.

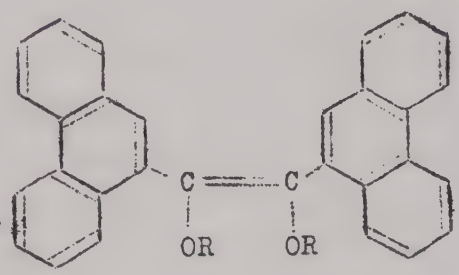
Dagegen ist bis jetzt kein Fall eines stabilen Endiols bekannt, dessen Stabilität ausschließlich durch die Ausbildung eines verlängerten konjugierten Systems bedingt ist. Man erhält zwar bei der Einwirkung von KCN auf Terphthaldialdhyd zuerst ein rotes Produkt, VII, das ein Poly-Endiol sein dürfte (10). VII ketolisiert jedoch nach kurzer Zeit und durch Zusatz von Säuren rasch zu VIII.

VII. 

VIII. 

Vor einigen Jahren nun berichtete F. BERGMANN (11) über eine Verbindung vom Fp. 283°, die er durch Kochen von Phenanthren-9-aldehyd mit KCN in Äthanol erhalten habe. Diese Verbindung sei dimer und es müsse ihr die Endiolform X_a und nicht die Ketolform IX_a zugeordnet werden.

IX. 

X. 

a) R'' H b) R''' C_6H_5CO, c) R''' CH_3—CO!

R. N. JONES (12) fand nämlich, daß das U. V. - Spektrum der Bergmann'schen Verbindung mehr Ähnlichkeit mit dem des 1,2-Di-(phenanthryl-9-)-äthylens habe als mit dem berechneten Spektrum einer äquimolekularen Mischung von 9-Acetophenanthren und 9-Methylphenanthren. Aus einer bei 288 mμ auftretenden kleinen Bande schloß JONES zwar, daß in der Messlösung ein Tautomeriegleichgewicht $IX_a \rightleftharpoons X_a$ vorliege, in welchem aber die Endiolform X_a überwiege.

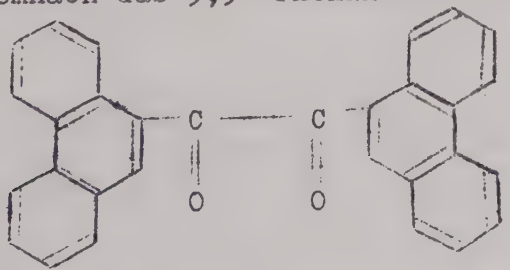
Y. HIRSHBERG und F. BERGMANN teilten später mit (13), daß die Lösung der Verbindung vom Fp. 283° im U.V.-Licht ähnliche Veränderungen erleide wie das 1,2 Di-(phenanthryl-9-)äthylen. Sie sahen darin den Beweis für eine trans—cis-Isomerisierung von X_a, vermerkten aber nicht, ob der Effekt reversibel war. Die Stabilität des Endiols X_a soll aus dem Gewinn an Konjugationsenergie herrühren.

Die genannten Autoren gingen bei ihren Bemühungen, die Konstitution der Verbindung vom Fp. 283° aufzuklären, ganz an deren chemischen Eigenschaften vorbei. Sie geben zwar an, daß

es nicht gelang Derivate dieses "Endiols" darzustellen, und daß es ihnen nicht möglich war das Produkt zum Hydro- oder Desoxyphenanthroin zu reduzieren. Zudem ist die Verbindung bemerkenswert stabil gegen Oxydationsmittel, wie Kupfersulfat in Pyridin oder gar warme konzentrierte Salpetersäure. Die Autoren versäumten es aber, Folgerungen aus dem chemischen Verhalten der Verbindung zu ziehen; denn darnach kann es sich bei der Verbindung weder um ein Endiol noch um ein Ketol handeln.

Diese Befunde waren Veranlssung zur nochmaligen Untersuchung des Bergmann'schen Produktes durch R. WOLLHEIM (14) unter der Leitung von Herrn Prof. DR. B. EISTERT.
Bei genauer Einhaltung der Bergmann'schen Vorschrift (2-stündiges Kochen von 5 g Aldehyd mit 1 g KCN in 25 ml Äthanol, dann Abdestillieren des Äthanols und Zugabe von verdünnter Essigsäure zum Rückstand) erhielt WOLLHEIM ebenfalls ein gelb- bis rotbraunes, allmählich glasig erstarrendes Harz, das er wie vorgeschrieben nach Trocknen über konz. H_2SO_4 in der genügenden Menge Benzoesäureäthylesters löste. Aus dieser Lösung schieden sich allmählich in wechselnden, jedenfalls immer bescheidenen Mengen gelbe Kristalle ab, die sich durch ihren Schmelzpunkt und ihr chemisches Verhalten als identisch mit dem von Bergmann beschriebenen Produkt erwiesen. Die Beobachtung (15), daß die Kristallabscheidung bei Luftzutritt rascher erfolgte und reichlicher war und daß sie vorzugsweise von der Oberfläche der Lösung her erfolgte, ließ vermuten, daß eine Dehydrierung stattfand und nicht nur eine Reinigung. Die Verbindung vom Fp. 283° wäre demnach das 9,9'-Phenanthril XI.

XI.

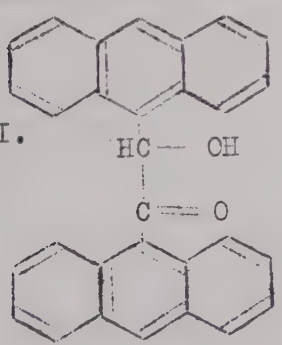


Dann mußte das ursprüngliche Harz, eventuell neben unverändertem Aldehyd, das wahre 9,9'-Phenanthroin IX_a oder sogar dessen Endiolform X_a enthalten und es mußte möglich sein, die Bildung

der Verbindung vom Fp. 283° katalytisch zu beschleunigen. Die Vermutung bestätigte sich vollauf. Die ursprüngliche, infolge des KCN-Gehaltes schwach alkalische Kondensationslösung zeigte, insbesonder beim Erwärmen, Reduktionsvermögen gegen Tillmans-Reagenz (im folgenden T. R. abgekürzt). Bei Zugabe kleiner Mengen $FeCl_3$ und Durchleiten von Luft erfolgte die Abscheidung der Kristalle rascher. Das I.R.-Spektrum der nach Bergmann hergestellten Verbindung. (Spektrum 1) zeigte eine kräftige CO-Bande bei 1650/cm, dagegen erwartungsgemäß keine Absorption im Bereich der OH-Frequenzen. WOLLHEIM hatte damit die Konstitution der Verbindung vom Fp. 283° als Dehydrierungsprodukt von X_a bewiesen. Es gelang dagegen nicht, das wahre Phenanthroin durch Reduktion von 9,9'-Phenanthril zu gewinnen.

In vorliegender Arbeit wurde mir zunächst die Aufgabe gestellt, 9,9'-Phenanthroin zu synthetisieren und seine Eigenschaften zu untersuchen, besonders im Hinblick auf die Stabilität des mit IX_a isomeren Endiols X_a.
Ferner sollte ich weitere Benzoine mit mehrkernigen aromatischen Resten, insbesondere das bisher nicht bekannte 9,9'-Anthracoin XII synthetisieren und untersuchen, ob sie freie Endiolformen bilden

XII.



Experimentelle Befunde.

II. 9,9'-Phenanthroin und seine Endiolform (15 a)

1) Synthese des 9,9'-Phenanthroins.

Durch geringfügige Änderungen der von F. BERGMANN (11) angegebenen Vorschrift gelang es mir, das unter der Einwirkung von KCN entstehende Kondensationsprodukt aus 9-Phenanthrenaldehyd in sehr guter Ausbeute und in kristallisierter Form zu erhalten. Die Änderungen betrafen die Reaktionsdauer, die KCN-Menge und das Reaktionsmedium. Aus Vorversuchen war zu ersehen, daß sich nach 2-stündiger Reaktionszeit in dem Reaktionsprodukt noch erhebliche Mengen Ausgangsaldehyd befanden. Die Reaktionszeit wurde daher von 2 auf 10 Stunden erhöht. Das schon während des Kochens teilweise ölig sich abscheidende Produkt begann nach einer halben bis einer Stunde zu kristallisieren. Der Beginn der Kristallisation hängt weitgehend von der Reinheit des Ausgangsmaterials ab, und zwar beginnt die Kristallisation umso eher, je reiner der zur Reaktion benutzte Aldehyd war. Durch allmähliche Zugabe von soviel Wasser, daß am Ende der Reaktion etwa 50%-iger wässriger Alkohol vorlag, wurde die Kristallisation vervollständigt. Das so erhaltene Produkt wog mehr als 90 % der eingesetzten Aldehydmenge.
Die Verbindung unterschied sich schon durch ihr Verhalten gegenüber Lösungsmitteln wesentlich von dem F. Bergmann'schen, jetzt als 9,9'-Phenanthril erkannten Produkt. So lösen sich die Kristalle des von mir hergestellten Phenanthroins beim Erwärmen recht gut in Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig, weniger gut in Äthanol und Methanol.
Zur Reinigung wurde die Verbindung mehrmals aus Toluol und dann aus viel Äthanol umkristallisiert. Sie bildet kleine, farblose Nädelchen, die im zugeschmolzenen Röhrchen bei 192-93° schmelzen. Im offenen Röhrchen ist der Schmelzpunkt nicht

ganz scharf.
Das IR-Spektrum der Verbindung (Spektrum 2) zeigt neben der CO-Bande bei 1678/cm eine OH-Bande bei 3435/cm.
Sie ist in Abwesenheit von Alkali und von Oxydationskatalysatoren luftbeständig. Die Analysenwerte stimmen auf das 9,9'-Phenanthroin IX_a. Neutrale Lösungen von IX_a reduzieren schwach essigsaure (rote) Lösung von TR nicht; sie enthalten also kein freies Endiol.

2) Konstitutionsbeweis des 9,9'-Phenanthroins.

a) Dehydrierung zu 9,9'-Phenanthril.

Ich beobachtete in Handversuchen, daß IX_a sich in 5-10%-iger Na-äthylatlösung mit tiefbrauner Farbe löst. Aus dieser Lösung schieden sich bei Luftzutritt gelbliche Kristalle aus, die sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als 9,9'-Phenanthril erwiesen. Es hatte sich also aus dem Phenanthroin mit Alkali ein Endiolat-Anion gebildet, das bei der bekannten Oxydationsempfindlichkeit derartiger Anionen rasch zu Phenanthril dehydriert wurde. Diese Methode läßt sich leicht präparativ verwenden.
Ich erhielt XI auch, wenn ich die braune, endiolathältige Lösung ansäuerte und im essigsauren Medium mit TR- oder Jodlösung versetzte. TR- und Jodlösung wurden entfärbt und es schieden sich die gelblichen Kristalle von XI aus. Dieser Versuch zeigte, daß beim Ansäuern der Endiolatlösung mindestens teilweise das freie Endiol entstanden sein mußte, und daß es wenigstens kurfristig beständig ist.
Ebenso erhielt ich XI, wenn ich durch eine siedende Lösung von IX in Toluol (Solvens) mehrere Stunden lang einen kräftigen Luftstrom leitete. Nach 3 Stunden betrug die Ausbeute an XI aber erst 25 %. Wenn der Lösung geringe Mengen an Fe^{+++}-Ionen zugesetzt worden waren, betrug die Ausbeute an XI in derselben Zeit etwa 80 %, berechnet auf eingesetztes IX.
Zur präparativen Darstellung von 9,9 '-Phenanthroin benutzte

ich ein von M. WEISS und M. APPEL (16) zur Oxydation von Benzoinen vorgeschlagenes Verfahren, das meines Erachtens viel zu wenig bekannt ist. Aus diesem Grund sei hier etwas ausführlicher darauf eingegangen.
Man behandelt darnach das Benzoin in siedender 80%-iger Essigsäure mit etwas mehr als der äquimolaren Menge NH_4NO_3 und einer Spur (ca. 10^{-2} Moll.) Cu^{II}-acetat. Oxydierendes Agens ist das Cu^{II}-Ion, das bei der Oxydation zu Cu^{I}-Ion reduziert wird. Dieses wird dann durch das NH_4NO_3 wieder zu Cu^{II}-Ion oxydiert und der Vorgang beginnt von Neuem. Das bei dieser Redox-Reaktion entstandene NH_4NO_2 zerfällt im essigsauren Milieu zu N_2 und H_2O. Man kann das Ende der Reaktion sehr schön am Aufhören der N_2-Entwicklung feststellen.
Das Verfahren verläuft im allgemeinen unter diesen schonenden Bedingungen mit guten Ausbeuten und liefert sehr reine Produkte.
Ich erhielt so aus reinem 9,9'-Phenanthroin reines 9,9'-Phenanthril in 90%-iger Ausbeute. Es läßt sich aber vorteilhaft auch das bei der Benzoinkondensation anfallende Phenanthroin-Rohprodukt zur Oxydation einsetzen. Allerdings sind die Ausbeuten dann etwas geringer.

b) Umsetzung des 9,9'-Phenanthroins mit Benzoylchlorid und p-Cl-Benzoylchlorid.

Zur Charakterisierung der OH-Gruppe von IX_a setzte ich die Verbindung "topochemisch", d.h. ohne Verwendung von Lösungsmittel, mit Benzoylchlorid um. Nach 2-tägigem Stehenlassen bei Z.T. konnte ich nur unverändertes IX_a isolieren. Bei der Benzoylierung nach EINHORN in Pyridin erhielt ich dagegen eine farblose Verbindung. Die Verbindung schmolz zw. 150 und 160°, wurde bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmolz dann scharf bei 212-213°. Beim Tauchschmelzpunkt (170°) schmolz die Verbindung sofort zusammen, wurde bei derselben Temperatur wieder fest, schmolz dann endgültig bei 212-13°. Eine Probe der wiedererstarrten Schmelze zeigte nur den

Fp. 212-213°. Wenn das geschmolzene Produkt in Benzol oder Aceton gelöst wurde und daraus auskristallisierte, zeigte es wieder beide Schmelzpunkte. Die Verbindung ist also polymorph. Die Ursache dieser Polymorphie dürfte in den besonderen sterischen Verhältnissen des Phenanthroinmoleküls zu suchen sein. Die Analysenwerte des geschmolzenen Produktes und der durch Umkristallisieren gewonnenen Verbindung sind untereinander gleich und stimmen auf die Monobenzoylverbindung IX_b.

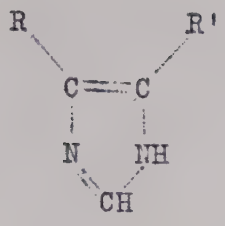
Den Versuchen, p-Cl-Benzoylderivate herzustellen, um durch die Cl-Bestimmung eine genauere Aussage machen zu können, ob das Mono- oder Dibenzoylderivat vorliegt, war kein Erfolg beschieden. Ich isolierte in der Hauptsache nicht umgesetztes IX_a, daneben in ganz geringer Menge eine Verbindung vom Fp. 153°, die ich aber nicht näher untersuchte.

c) Umsetzung des 9,9'-Phenanthroins mit Acetylchlorid und mit Acetanhydrid.

Zur weiteren Charakterisierung des 9,9'-Phenanthroins setzte ich die Verbindung topochemisch mit Acetylchlorid um. Ich erhielt nach Umkristallisieren aus wässrigem Aceton stumpfe Kristallsäulen vom Fp. 233-235°. Die Analysenwerte der Verbindung stimmen auf das Monoacetylderivat IX_c des 9,9'-Phenanthroins.
Dieselbe Verbindung wurde auch bei der Reaktion mit Acetanhydrid in Pyridin erhalten. IX_c zeigte keine Polymorphie.

d) Umsetzung des 9,9'-Phenanthroins mit überschüssigem Formamid.

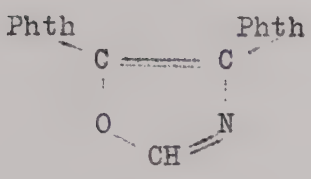
H. BREDERECK und G. THEILIG (17) berichten über die Reaktion von in α-Stellung substituierten Ketonen, vor allem von Acyloinen mit überschüssigem Formamid. Darnach soll in allen Fällen das entsprechende, in 4 und 5-Stellung substituierte Imidazolderivat XIII entstehen.



XIII.

Aus dem gewöhnlichen Benzoin entsteht so das 4,5-Diphenyl-imidazol. (XIII, R = R' = C_6H_5).

Ich unterwarf 9,9'-Phenanthroin dieser Reaktion und erhielt in guter Ausbeute eine Verbindung, vom Fp. 247,5 -248°, die bei Tageslicht schwach, im UV-Licht aber stark fluoreszierte.



XIV

Die Analysenwerte stimmen allerdings nicht auf das erwartete 4,5-Di-(phenanthryl-9)-imidazol. Nach den Analysenwerten liegt vielmehr das 4,5-Di-(phenanthryl-9)-oxazol XIV vor. Als Beweis für diese Konstitution kann ich allerdings nur die Analysenwerte anführen. Versuche zur Bestätigung der Formel XIV habe ich nicht unternommen.
Ein ähnliches Produkt erhielten F. CRAMER und W. KRUM bei der Umsetzung von α-Pyridoin mit Harnstoff (17 a).

3) Hydrolyse des Monobenzoylderivats des 9,9'-Phenanthroins IX_b.

Bei 2-stündigem Erhitzen von IX_b in wässrigem Aceton mit der berechneten Menge NaOH färbte sich die Lösung alsbald rotbraun. Bei Luftzutritt schieden sich aus der Lösung die charakteristischen Kristalle des 9,9'-Phenanthrils aus. Im Filtrat fand ich nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure eine Carbonsäure, die in farblosen Kristallen anfiel und die den Fp. 248-249° hatte.
Zuerst vermutete ich, daß etwas 9,9'-Phenanthril in Lösung gegangen sei, das im alkalischen Medium Benzilsäureumlagerung erlitten habe.
Versuche, 9,9'-Phenanthril in Pyridin mit festem Na-äthylat

zur Phenanthrilsäure umzulagern, ergaben beim Ansäuern die gleiche Carbonsäure vom Fp. 248-249°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verd. Äthanol konnte der Schmelzpunkt auf 252-253° gebracht werden. Die Verbindung erwies sich durch Mischschmelzpunkt als identisch mit Phenanthren-9-carbonsäure.

Dieser Befund läßt sich mit einer Beobachtung, die F. JOURDAN (18) erstmals im Jahre 1883 machte, und die nach ihm noch andere Autoren untersuchten, erklären. F. JOURDAN erhielt beim Verreiben von Benzil mit KCN unter Äthanol Benzoin und Benzoesäureäthylester. In erster Stufe tritt dabei "Benzilspaltung" zu Benzoesäure und Benaldehyd ein, wobei letzterer natürlich in Sekundärreaktion zu Benzoin kondensiert. Nach D. DILTHEY (19) genügen in Fällen, bei denen die Benzilsäureumlagerung n i c h t leicht erfolgt, schon CN^--Spuren, die von der Benzoinkondensation mitgeschleppt worden sind, um "Benzilspaltung" eintreten zu lassen.

Damit wäre weiter erklärt, daß R. WOLLHEIM (14) das Na-Salz der Phenanthren-9-carbonsäure erhielt, als er in einem Versuch, der mehrere Monate lang lief, 9,9'-Phenanthril mit Na-amalgam in absolutem Benzol bei Zimmertemperatur behandelte. Auch dabei dürfte primär Benzilspaltung eingetreten sein.

4) Quantitative Bestimmung des 9,9'-Phenanthroin-Endiols X_a.

In einem unter 2_a beschriebenen Versuch wurde der qualitative Nachweis für die Existensfähigkeit des freien Endiols X_a geführt und seine leichte Oxydierbarkeit zu XI festgestellt.

Es mußte nun allgemein möglich sein, aus einem α-Hydroxyketon über dessen Anion durch Ansäuern das freie Endiol herzustellen. Je nach den vorhandenen Stabilisierungsmöglichkeiten wird das freie Endiol mehr oder weniger rasch zum Ausgangsbenzoin, oder bei unsymmetrischen Benoinen vielleicht

auch zum isomeren Benzoin ketisieren. Die Ketisierungsgeschwindigkeit kann als Maß für die Beständigkeit des freien Endiols dienen.

Um mit derartigen, leicht oxydierbaren Verbindungen quantitative Untersuchungen durchzuführen war es notwendig, als Schutzgas hinreichend reinen Stickstoff zu verwenden, was durch die übliche Reinigung mit alkalischer Mn^{++}-Salzlösung oder alkalischer Pyrogallollösung nicht erreicht werden konnte. Der O_2-Dampfdruck dieser Lösungen ist immer noch groß genug, um bei einer längeren Verweilzeit über der alkalischen Endiolatlösung oder über der sauren Endiollösung des 9,9'-Phenanthroins dieses merklich zu 9,9'-Phenanthril zu oxydieren.

Zur möglichst vollständigen Befreiung des Stickstoffs von Sauerstoff schickte ich den mit etwa 0,6 % Sauerstoff verunreinigten Bombenstickstoff durch einen mit Kupferstückchen beschickten, auf 450° geheizten Turm. Bei dieser Temperatur reagiert vorhandener Sauerstoff mit Kupfer zu CuO. Das verbrauchte Kupfer läßt sich mit Wasserstoff bei etwa 220° leicht regenerieren.

Quantitative Untersuchungen in unserem Mikrolabor durch Herrn Dr. W. WALISCH berechtigen zur Annahme, daß der Sauerstoffgehalt des so gereinigten Stickstoffs unter 10^{-4} % liegt. Die unten beschriebenen Endiolatbestimmungen (s. Versuchsteil) zeigen, daß der Stickstoff den Reinheitsanforderungen genügt.

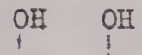
(Über die Versuchsanordnung s. Versuchsteil).

Die Titration mit TR-Lösung, die an frisch hergestellten Lösungen des Endiols X_a zu verschiedenen Zeiten nach Zugabe der Essigsäure ausgeführt wurden, ergaben, daß der Endiolgehalt schon nach 15 Min. fast völlig verschwunden war. Es erfolgte sehr rasch Ketolisierung zu IX_a, das ich aus der Lösung isolieren und identifizieren konnte. (Siehe Versuchsteil: Tabelle 1).

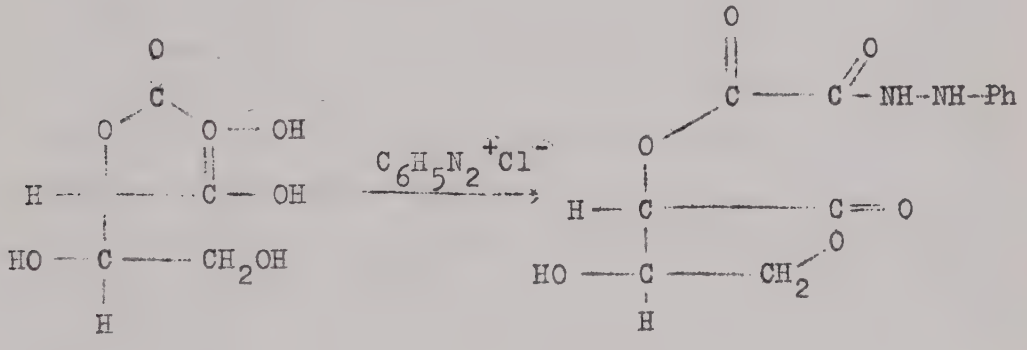
Auf Grund dieses Ergebnisses schien es mir aussichtslos, überhaupt den Versuch zu unternehmen, das Endiol X_a in

Substanz zu isolieren.

5) Versuche zur Diazospaltung des kurzlebigen 9,9'-Phenanthroin-Endiols.

Eine für die  -Gruppe charakteristische Reaktion ist in der von H. OHLE und H. ERLBACH (20) entdeckten "Diazospaltung" gegeben. Die Autoren erhielten bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol. D-Glucosaccharonsäure (Isoascorbinsäure) XV_a, in wässrig-minersaurer Lösung nahezu quantitativ eine krist. Verbindung, die sie als das 2-(Phenyl-hydrazino-oxalyl) -D-erythrolacton XV_b erkannten.

XV



XV_a XV_b

Die Aufspaltung des Ringes erfolgte also zwischen den beiden C-Atomen der Endiol-Doppelbindung, wobei auf er einen Seite ein Carbonsäurearylhydrazid, auf der anderen Seite primär eine Carboxylgruppe entstanden war, die dann mit der γ-ständigen Hydroxylgruppe einen neuen Lactonring schloß.

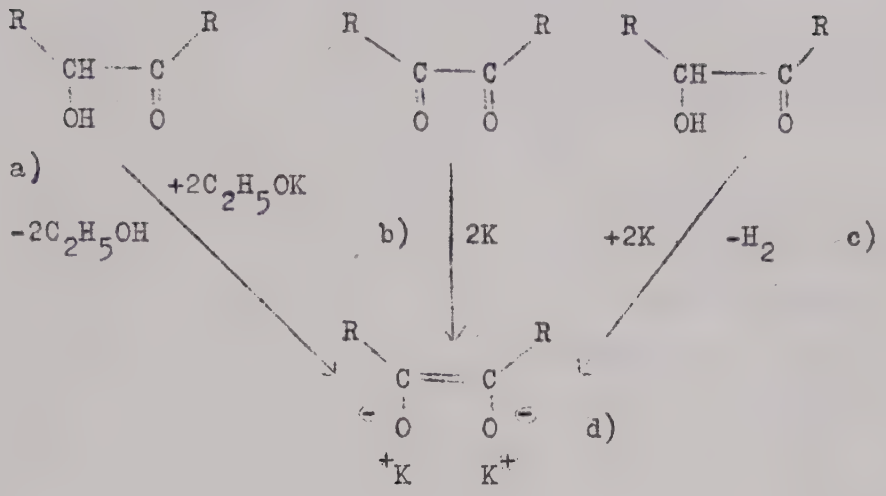
Von R. WEIDENHAGEN und R. WEGNER (21) wurde die Reaktion auf andere aci-Reduktone übertragen. B. EISTERT und H. MUNDER (22) untersuchten die Einwirkung von Aryldiazonium-

sulfaten auf wässrig-aceton. Lösung von α-Pyridoin-Endiol. Sie erhielten dabei in guter Ausbeute α-Picolinsäure und α-Picolinsäurehydrazid.
Ich setzte in mehreren Versuchen X_a, das unter den gleichen Bedingung hergestellt worden war wie bei der Endioltitration, mit einer wässrigen Lösung von p-Cl-Benzoldiazoniumsulfat in reinem Stickstoff um. Es trat zwar bei allen diesen Versuchen keine Zersetzung des Diazoniumsalzes unter N_2-Entwicklung ein, doch konnte ich auch keine Phenanthren-9-carbonsäure und kein p-Cl-Phenylhydrazid der Phenanthren-9-carbonsäure isolieren. Ich erhielt lediglich 9,9'-Phenanthril und eine Verbindung, deren Analysenwerte auf das Mono-p-Cl-phenylhydrazon des 9,9'-Phenanthrions stimmen. Durch Umsetzung von p-Cl-Phenylhydrazin mit 9,9'-Phenanthroin in Äthanol konnte ich aber keine mit jenem Produkt identische Verbindung erhalten. Ich möchte allderings auch vermerken, daß ich dieses Ergebnis nur einmal erhielt und daß ich den Verlauf dieser Reaktion nicht weiter verfolgte.
Den Versuchen, aus Phenanthren-9-carbonsäure-methylester (hergestellt nach einer Vorschrift von R. PSCHORR und J. SCHRÖTER (23)) mit p-Cl-Phenylhydrazin das entsprechende Phenylhydrazid der Phenanthren-9-carbonsäure darzustellen, um eine aus der Diazospaltung zu erwartende Verbindung durch Mischschmelzpunkt zu identifizieren, war auch kein Erfolg beschieden.

6) Versuche zur Synthes der Dibenzoyl- und Diacetylderivate des 9,9'-Phenantroin-Endiols.

Nachdem es sich als unmöglich erwiesen hatte, das Endiol X_a in Substanz zu isolieren, verblieben mehrer Möglichkeiten, über das Endiolat-Di-Anion zu den Benzoyl- und eventuell zu den Acetylderiv. X_b und X_c zu gelangen. (Schema XVI).

XVI.



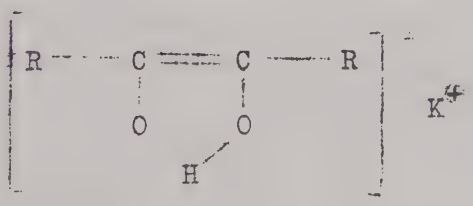
Um zu d) zu gelangen, welches sich mit Benzoylchlorid zu X_b umsetzen müßte, machte ich von den Raktionswegen a) und b) Gebrauch. Die folgenden Versuche wurden natürlich alle unter höchst gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Nach a) wurde eine Lösung von IX_a in absolutem Benzol mit einer Kaliumäthylatlösung versetzt. F. CRAMER und W. KRUM (24) erhielten unter diesen Reaktionsbedingungen im Falle des α-Pyridoins mit Benzoylchlorid und Acetylchlorid die entsprechenden Diacylderivate des α-Pyridoin-Endiols.

Ich erhielt aus 9,9'-Phenanthroin mit Kaliumäthylat in Benzol zerst eine leuchtend rote Lösung; nach Zugabe der berechneten Menge Benzoylchlorid entstand jedoch die bereits oben erhaltene Monobenzoylverbindung IX_b vom Fp. 212-213° in guter Ausbeute und ohne Nebenprodukte . Die Verbindung zeigte dieselbe Polymorphie wie das aus der Reaktion in Pyridin gewonnene Produkt.

Mit Acetylchlorid konnte ich bei sonst analoger Arbeitsweise keine definierte Verbindung erhalten.

Nach Reaktionsweg b) wurde 9,9'-Phenanthril XI in absolutem, siedendem Toluol 1-2 Stunden mit klein geschnittenem, überschüssigem Kalium behandelt. Die Lösung färbte sich grün-schwarz und nach einiger Zeit schied sich eine

grün-schwarze, krist. Verbindung aus. Bei Zugabe der berechneten Menge Benzoylchlorid zu dieser Lösung trat sofort Aufhellung nach Gelb und Abscheidung gelber Kristalle ein. Die gelben Kristalle erwiesen sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als 9,9'-Phenanthril. Es wurden bei allen Versuchen etwa 50 % des eingesetzten XI wiedergewonnen.
Im Filtrat fand ich nach Abdampfen des Lösungsmittels eine farblose Verbindung, die, nachdem sie mehrmals aus Benzol-Petroläther umkristallisiert worden war, bei 237-239° schmolz.
Die Analysenwerte stimmen für das Dibenzoylderivat X_b. Von dem Monobenzylderivat IX_b unterscheidet sich die Verbindung durch ihre Kristallform durch das IR-Spektrum (Spektrum 3).
X_b wird im Gegensatz zu den Diacylderivaten des α-Pyridoin-Endiols (25) selbst bei 20-stündigem Kochen in Äthanol nicht partiell zum Monobenzoylderivat abgebaut.
Wir erklären die beschriebenen Befunde damit, daß sich aus 9,9'-Phenanthroin mit Kaliumäthylat nicht das erwartete Di-Kaliumsalz XVI_d, sondern das M o n o alkalisalz des Endiols X_a



bildet, dem die rote Farbe zuzuschreiben wäre, während man durch Addition von Kaliummetall an 9,9'-Phenanthril anstelle von XVI_d ein merichinoides Salz, bzw. eine "Molekülverbindung" aus 1 Mol. D i kaliumsalz von X_a und 1 Mol. XI erhält, das die für derartige Verbindungen charakteristische sehr tiefe Farbe, hier schwarz-grün, hat. Die gute Reproduzierbarkeit der bei der Reaktion wiedergewonnenen Phenanthrilmengen macht diese Annahme noch wahrscheinlicher. Im Falle des Benzils, des Phenanthrenchinons und des Indandions ist das Entstehen solcher merichinoider Salze nachgewiesen und ihre Konstitution geklärt worden (26).

Nachdem es nicht möglich war, über das Dikalium- oder Dinatriumsalz von X_a mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid das Diacetylderivat X_c zu erhalten, wandte ich ein Verfahren an, das von R. P. BARNES und V. J. TULANE (27) zur Herstellung von Stilbendiol-diacetylderivaten angegeben worden ist. Darnach erhitzt man das Benzoin oder das Brom-desoxybenzoin in überschüssigem Acetanhydrid mit frisch geschmolzenem Natrium-acetat mehrere Stunden lang.

Beim 9,9'-Phenanthroin erhielt ich unter diesen Bedingungen neben dem Monoacetylderivat IX_c vom Fp. 233-235° eine Verbindung, die bei ca. 150° schmolz, dann wieder fest wurde, um endgültig bei 220-220,5° zu schmelzen. Die beiden Verbindungen wurden durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt. Zur Analyse wurde eine Probe der neuen Verbindung bei 170° geschmolzen und anschließend aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Vor der Schmelze stimmten die Analysenwerte in etwa auf $X_c + H_2O$. Nach der Schmelze stimmten die Werte auf das Diacetylderivat X_c (siehe auch Spektrum 4).
Eine Probe der Verbindung wurde 2 Tage bei Raumtemperatur mit 4 ml einer 5 %igen Na-methylat-lösung stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich ganz schwach gelbe Kristalle vom Fp. 278-280° ausgeschieden, die identisch mit 9,9'-Phenanthril waren. Bei der alkalischen Behandlung war also das Endiolat entstanden, das dann Dehydrierung erlitt.

III. Versuche zur Synthese des 9,9'-Anthracoins.

1) Reaktionen des Anthracen-9-aldehyds unter der Einwirkung von KCN.

Da für die relativ große Lebensdauer des 9,9'-Phenanthroin-Endiols die, die Ketisierung verzögernden sterischen Einflüsse der beiden Phenanthrylreste verantwortlich gemacht werden können, war anzunehmen, daß diese Einflüsse sich noch stärker bemerkbar machen müssten, wenn anstelle der 9-Phenanthrylreste 9-Anthracylreste stünden. Dann wären nämlich alle ortho-Stellen zur $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-H$ -Gruppe durch raumfüllende Sechsring-Systeme substituiert und nicht nur zwei dieser Stellen wie beim 9,9'-Phenanthroin (siehe XII).

Außerdem wäre dann eine sterische Analogie zum Mesitoin-Endiol geschaffen, wobei der wohl etwas größere Gewinn an Konjugationsenergie im Anthracoin-Endiol-System sich auf die Stabilität des Endiols noch zusätzlich günstig auswirken könnte.

Ich versuchte das 9,9'-Anthracoin zunächst auf analoge Weise wie das 9,9'-Phenanthroin zu synthetisieren, nämlich durch Dimerisierung des Anthracen-9-aldehyds (28) in Äthanol unter dem Einfluß von KCN. Bei den ersten Versuchen verwendete ich 1/10 Mol. KCN, berechnet auf die eingesetzte Aldehydmenge. Durch Entnahme kleiner Proben überzeugte ich mich davon, daß nach 24-stündiger Reaktionszeit noch keine Dimerisierung des Anthacenaldehyds stattgefunden hatte. Ich isolierte nach dieser Zeit lediglich nicht umgesetzte Ausgangsverbindung. Nach 12-tägiger Reaktionszeit kristallisierten aus der gekühlten Lösung orangefarbene Blättchen vom Fp. 106-108°, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 113-114° lag.

Das IR-Spektrum (Spektr. 6) dieser Verbindung ist mit dem des Anthracen-9-aldehyds (Spektr. 5) identisch. Eben-

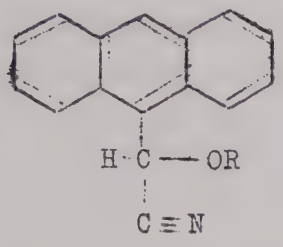
so erhielt ich nach Reinigung über eine mit Al_2O_3 beschickte Chromatographiesäule Anthracen-9-aldehyd vom Fp. 104-105°, wie der Mischschmelzpunkt zeigte. Die Verbindung vom Fp. 113-114° reagierte mit Phenylhydrazin zu einer Verbindung vom Fp. 205-207° (Zers.), die mit dem Phenylhydrazon des Anthracen-9-aldehyds, das unter den gleichen Bedingungen hergestellt worden war, identisch war.
In der Verbindung vom Fp. 113-114° lag also eine "hochschmelzende Form" des Anthracen-9-aldehyds vor. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon 1936 von L. E. HINKEL und Mitarb. berichtet, (29) ohne daß auch diese Autoren eine Erklärung für das Auftreten einer solchen Form des Anthracen-9-aldehyds geben konnten. Sie teilten lediglich mit, daß sich diese Form bildet, wenn man Anthracen-9-aldehyd langsam im Sonnenlicht auskristallisieren läßt. Vielleicht ist die Erklärung für den erhöhten Schmelzpunkt in einer spurenweisen Beimengung des Bis-anthracen-9-aldehyds zu suchen, welcher sich ja durch Belichten des monomeren Aldehyds leicht bildet (30). Bei der langen Reaktionszeit wäre eine teilweise Dimerisierung zum Bis-anthracen-9-aldehyd schon denkbar.

Bei der Reaktion des Anthracen-9-aldehyds mit äquimolaren Mengen KCN erhielt ich eine tiefbraune Lösung, die, wie sich bei der Entnahme einer Probe zeigte, TR-Lösung entfärbte. Proben, die nach 30 Min., 1 Stde. bzw. 5 Stdn. entnommen worden waren, ließen erkennen, daß nach dieser Zeit im Reaktionsgemisch noch erhebliche Mengen an Anthracen-9-aldehyd vorhanden waren. Nach etwa 10 Stunden begann von der Flüssigkeitsoberfläche her eine gelbe Verbindung auszukristallisieren. Durch langsame Zugabe von Wasser konnte der Niederschlag noch vermehrt werden. Die Verbindung hatte, mehrmals aus Propanol umkristallisiert den Fp. 161-163°. Bei allen Versuchen betrug die Ausbeute gewichtsmäßig etwa die Hälfte der eingesetzten Menge an Aldehyd.

Die Verbindung ist sublimierbar und gibt positive Lassaigne-Test.
Die Analysenwerte zeigten auf, daß die Verbindung aus C, H und N besteht und daß sie keinen Sauerstoff enthält. Es errechnete sich aus den Analysenwerten die Summenformel $C_{16}H_{11}N$ oder auch noch im Rahmen der Fehlergrenze $C_{17}H_{11}N$. Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergab, daß die Verbindung monomer und nicht etwa dimer als $(C_{16}H_{11}N)_2$ vorliegt.
Im cyanid-alkalischen Filtrat konnte ich nach Ansäuern mit 3 n HCl aus dem zuerst harzigen, dann fest gewordenen Niederschlag einen alkalilöslichen Anteil abtrennen, der nach mehrmaligen Umfällen und Umkristallisieren aus Eisessig gelbe Kristalle einer Carbonsäure vom Fp. 280-282° ergab. Diese Säure konnte bis jetzt, wegen zu geringer Substanzmenge, nicht identifiziert werden.
Den in Alkali unlöslichen Anteil des Filtrates konnte ich bisher noch nicht in kristalliner Form erhalten. Eine alkoholische Lösung dieses bis jetzt harzig gebliebenen Anteil gab jedoch keine Reaktion, die auf das Vorhandensein eines Benzoins, eines Benzoin-Endiols oder dessen Dehydrierungsproduktes, also eines Benzils, hätte schliessen lassen. So entfärbte die Lösung weder blaue noch rote TR-Lösung; weder mit Hydrazinhydrat noch mit Phenylhydrazin entstanden kristalline Derivate.

Unter der Annahme, daß die Verbindung $C_{16(17)}H_{11}N$ das Endprodukt mehrerer Reaktionsschritte sei, untersuchte ich die bei nur sehr kurzer Einwirkungszeit molarer Mengen KCN auf Anthracen-9-aldehyd in wässrigem Äthanol entstehenden Produkte. Nachdem aller Aldehyd mit rotbrauner Farbe in Lösung gegangen war, wurde die Reaktion durch Ansäuern mit Essigsäure unterbrochen. Die nach dem Ansäuern gelbe Lösung wurde in sehr viel Wasser gegossen; es ließen sich daraus neben Anthracen-9-aldehyd blättchenförmige, schwach gelbe Kristalle vom Fp. 157-158° isolieren.

Analyse, IR-Spektrum (Spektr. 7) und chem. Verhalten zeigten, daß die Verbindung das Anlagerungsprodukt von HCN an Anthracen-9-aldehyd, also das Cyanhydrin des Anthracen-9-aldehyds ($XVII_a$) war.

XVII 

a) R = -H

b) R = -C-CH_3 (O)

c) R = -C-PH (O)

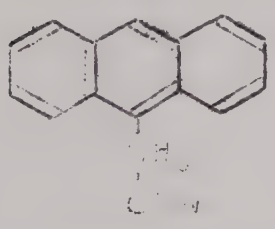
2) Chemisches Verhalten der Verbindung $C_{16(17)}H_{11}N$.

Zur Konstitutionsaufklärung der bei längerer Einwirkung von KCN auf Anthracen-9-aldehyd entstehenden O-freien, N-haltigen Verbindung wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

Bei der Einwirkung von halbkonz. Salpetersäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad entstand aus der Verbindung 9,10-Anthrachinon vom Fp. 283-285°. Diese Reaktion zeigt nur, daß die Verbindung unter diesen Bedingungen exydativen Abbau um mindestens 2 C-Atome erleidet, läßt aber keinen Schluß auf ihre Konstitution zu. Bei der Oxydation nach M. WEISS und M. APPEL (16) entwickelten sich braune Dämpfe von nitrosen Gasen. Eine gelbliche, in Nädelchen kristallisierende Verbindung, die ich neben der Ausgangsverbindung isolieren konnte, schmolz bei 285° und erwies sich ebenfalls als 9,10-Anthrachinon. Stundenlanges Durchleiten von Luft durch eine äthanolische Lösung der Verbindung veränderte diese auch bei Gegenwart eines Oxydationskatalysators, wie $FeCl_3$, nicht. Von Fehling'scher Lösung und von SeO_2 wurde die Verbindung ebenfalls nicht oxydiert.

Den Versuchen zur Reduktion setzte die Verbindung fast ebenso hartnäckigen Widerstand entgegen. Mit $LiAlH_4$ in Äther trat zwar eine Reaktion ein, doch konnten nur amorphe Produkte von unscharfem Schmelzpunkt isoliert

werden. Zinn^{II}-Chlorid und Salzsäure wirkten auf die Verbindung ebenfalls nicht ein. Ich erhielt die Ausgangsverbindung praktisch quantitativ zurück.
Erst bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkalischem Milieu hatte ich Erfolg. Ich erhielt zwei Verbindungen, die ich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Äthanol leicht trennen konnte. Die in Äthanol schwer lösliche Verbindung war sublimierbar und hatte den Fp. 212-213°. Sie erwies sich durch ihren Schmelzpunkt und durch Mischmelzpunkt als Anthracen. Die zweite, in Äthanol und Methanol leicht lösliche Verbindung hatte den Fp. 205-206° und erwies sich auf Grund der Analysenwerte, die auf die Summenformel $C_{15}H_{12}O_2$ stimmen und durch ihre Löslichkeit in $NaHCO_3$ als die bereits von W. SCHLENK (31) beschriebene, aber auf anderem Wege erhaltene 9,10-Dihydro-anthracencarbonsäure (9). Mit Diazomethan oder mit überschüssigem Methanol und H_2SO_4 erhielt ich den ebenfalls bekannten Methylester der Verbindung vom Fp. 97-98°.
Mit Zinkstaub in Eisessig ließ sich die Verbindung $C_{16}H_{11}N$ nicht reduzieren.
Da die Summenformel $C_{16}H_{11}N$ auf das noch nicht bekannte 9-Anthracylacetonitril stimmt, versuchte ich, die danach vorhandene C ≡ N-Gruppe zur entsprechenden Carbonamid- oder Carboxylgruppe zu hydrolysieren.



Durch Einwirken von 70%-iger H_2SO_4 in der Hitze wurde die Verbindung im Laufe von 10 stdn. nicht verändert. Beim Behandeln mit einem Gemisch aus gleichen Volumina konz. H_2SO_4, Eisessig und Wasser verharzte die Verbindung sehr schnell. Aus dem Harz konnte ich mit Alkali keine Carbonsäure extrahieren. Ebensowenig war durch Anreiben des Harzes mit Benzol, in dem ein entstandenes Carbonamid hätte schwer löslich sein müssen, eine feste, kristalline Verbindung zu erhalten. 15-stündiges Behandeln mit 20%-iger Natronlauge veränderte die Verbindung ebenfalls nicht.

Mit Acetylchlorid allein (topochem.) und mit Acetylchlorid in Pyridin oder mit Acetanhydrid in Pyridin ließ sich die Verbindung $C_{16}H_{11}N$ ebenfalls nicht zur Reaktion bringen.
Ein endgültiger Beweis für die Konstitution des Produkts $C_{16}H_{11}N$ war somit bisher nicht zu erbringen.

3) Chemisches Verhalten und "direkte" Synthese des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins $XVII_a$.

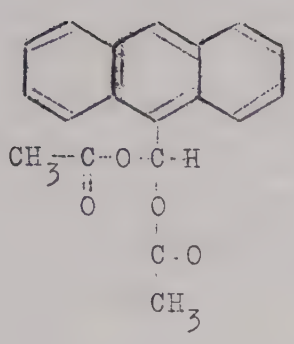
Die bei kurzer Einwirkung von KCN auf Anthracen-9-aldehyd entstehende Verbindung $XVII_a$ zeigte das für Cyanhydrine charakteristische Verhalten, d.h. die Verbindung zersetzte sich beim Erwärmen in alkoholischer Lösung zu Anthracen-9-aldehyd und Blausäure. Gleichartiger Zerfall tritt auch ein, wenn man eine Lösung von $XVII_a$ in der Kälte mit einer Spur Alkali versetzt. Dagegen ist die Verbindung gegen Temperaturerhöhung in essigsaurem Milieu bemerkenswert stabil.
Mit Acetanhydrid in Pyridin erhielt ich das O-Acetylderivat $XVII_b$, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 11-112° schmolz. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf $XVII_a$, ebenfalls in Pyridin, erhielt ich das Benzoylderivat $XVII_c$ vom Fp. 149°.
Für die direkte Synthese von $XVII_a$ wurden von den einschlägigen Verfahren zur Herstellung von Cyanhydrinen (32) die folgenden beiden herangezogen: Einmal die Reaktion von Blausäure mit der Carbonylverbindung unter der Einwirkung basischer Katalysatoren, wie Tri-isopropylamin, CaO oder Pyridin, zum andern die Einwirkung von "nasierender Blausäure" auf die Carbonylverbindung.
Nach dem ersten Verfahren erhielt ich (bei Verwendung von Pyridin als Katalysator) das Cyanhydrin in praktisch quantitativer Ausbeute und etwas reinerer Form als bei der oben beschriebenen "unterbrochenen Benzoinkondensation". Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz das Produkt

bei 161-163°.
Das zweite Verfahren, die Einwirkung "nascierender Blausäure" besteht darin, daß man die Carbonylverbindung in einem org. Lösungsmittel, das spezifisch leichter als Wasser und mit diesem nicht mischbar ist, löst und diese Lösung mit einer wässrigen Lösung äquivalente Mengen NH_4Cl und KCN unterschichtet. Der p_H-Wert der NH_4Cl-Lösung ist niedrig genug, um aus der KCN-Lösung Blausäure freizusetzen, die langsam auf die Carbonylverbindung unter Bildung des Cyanhydrins einwirkt. Ich erhielt nach diesem Verfahren $XVII_a$ einmal in 17%-iger Ausbeute und in einem anderen Falle durch geringe Variation des Verfahrens in ca. 45%-iger Ausbeute.
In allen Fällen wurde die Identität der Verbindung mit der bei der "unterbrochenen Benzoinkondensation" erhaltenen Verbindung durch Mischschmelzpunkt sichergestellt.

4) Reaktionen des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins mit anderen Aldehyden.

Analog dem von H. STAUDINGER (33) angegebenen Verfahren zur Darstellung gemischter Benzoine (Synthese des 1-p-Dimethylamino-2-phenyl-formoins) aus zwei verschiedenen Aldehyden unter der Einwirkung von KCN, versuchte ich zuerst, von $XVII_a$ ausgehend das 9,9'-Anthracoin darzustellen. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Anthracen-9-aldehyd mit dem Cyanhydrin $XVII_a$ in siedendem Äthanol, wobei zur Neutralisation der beim Erhitzen entstehenden Blausäure die äquivalente Menge KOH im Laufe einer Stunde zugetropft wurde, erhielt ich neben Anthracen-9-aldehyd nur die schon oben beschriebene Verbindung $C_{16}H_{11}N$ vom Fp. 161-163°. Derselbe Versuch bei Raumtemperatur durchgeführt hatte prinzipiell dasselbe Ergebnis, nur daß die Ausbeute an der Verbindung vom Fp. 161-163° kleiner, die an Anthracen-9-aldehyd entsprechend größer war.
Aus $XVII_a$ und Pyridin-2-aldehyd konnte sowohl bei erhöhter als auch bei Raumtemperatur neben α-Pyridoin nur

wieder Anthracen-9-aldehyd erhalten werden.
Die Reaktion zwischen p-Dimethylaminobenzaldehyd und Anthracenaldehyd gab im Falle größerer KCN-Mengen (0,6 Mol., berechnet auf die eingesetzte Anthracen-9-aldehyd-Menge) neben nicht umgesetzten Ausgangsaldehyden die Verbindung $C_{16}H_{11}N$ vom Fp. 161-163°, die auch mit Anthracen-9-aldehyd allein und ungefähr der äquivalenten Menge KCN entsteht. Bei demselben Versuch, nur mit geringerer KCN-Menge (0,06 Mol., auf eingesetzten Anthracen-9-aldehyd berechnet) kristallisierte eine gelbe Verbindung vom Fp. 92° aus der gekühlten Lösung aus. Nach der Reinigung über eine mit Al_2O_3 beschickte Chromatographiesäule hatte die Verbindung den Schmelzpunkt des reinen Anthracen-9-aldehyds und zeigte auch im Gemisch mit Anthracen-9-aldehyd keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.
Vorher gab allerdings eine Reaktion dieser Verbindung Anlass zu der Annahme, daß Reaktion unter Bildung einer neuen, acetylierbaren Verbindung, vielleicht des entsprechenden gemischten Benzoins, stattgefunden habe. Die Verbindung gab nämlich mit Acetanhydrid bei Zugabe geringer Mengen konz. Schwefelsäure in quantitativer Ausbeute i eine farblose Verbindung vom Fp. 186-187°. Nachdem nun die Identität der gelben Verbindung mit Anthracen-9-aldehyd durch Mischschmelzpunkt sichergestellt war, brachte ich 1 g Anthracen-9-aldehyd unter denselben Bedingungen mit Acetanhydrid zur Reaktion. Auch hier führte die Reaktion zu der in der Literatur bisher nicht beschriebenen Verbindung vom Fp. 183-86°.
Es handelt sich dabei um eine typisch säurekatalysierte Reaktion; denn beim Kochen von Anthracen-9-aldehyd mit Acetanhydrid allein findet keine Reaktion statt.
Bei 10-minütigem Erhitzen mit verdünntem Alkali in wässrigem Äthanol bildete sich reiner Anthracen-9-aldehyd zurück.
Es handelt sich bei dieser Verbindung also offenbar um das Diacetylderivat der Hydratform des Anthracen-9-aldehyds (siehe Spektrum 8).

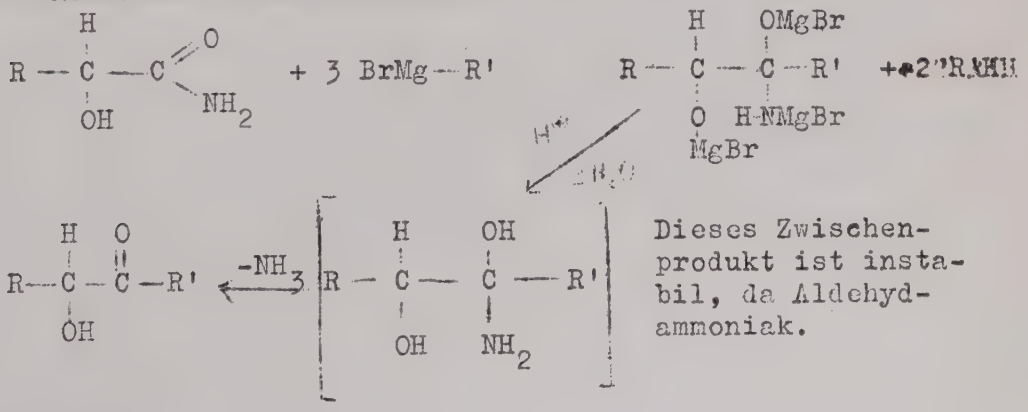


Die Analysendaten stimmen auf eine Verbindung nebenstehender Struktur.
Das Entstehen derartiger Acylale unter analogen Bedingung ist von vielen aromatischen Aldehyden bekannt (33_a).

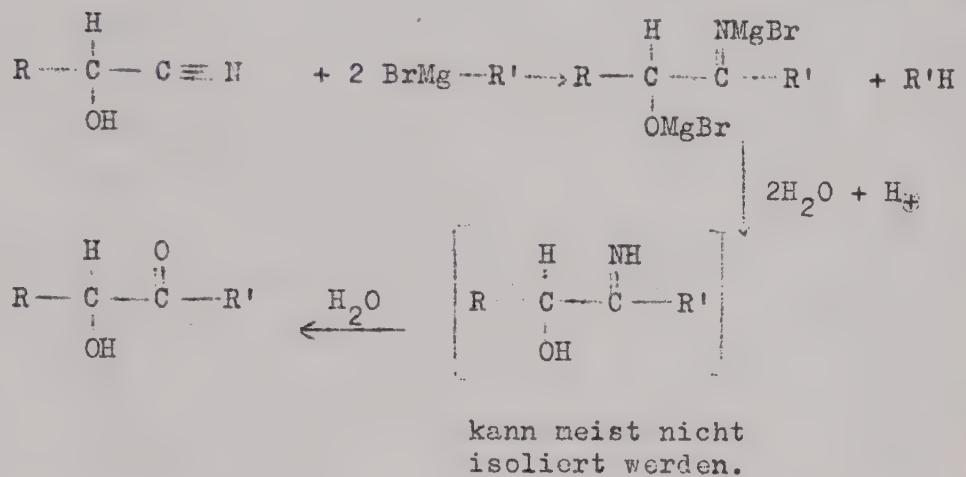
IV. Reaktion des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins mit 9-Anthracyl-MgBr und mit Phenyl-MgBr.

1) Historischer Überblick.

Von A. Mc. KENZIE und H. WREN (34) wurde erstmals die Synthese eines Benzoins durch Einwirkung von Phenyl-MgBr auf Mandelsäureamid beschrieben. Die Autoren stellten aus optisch aktivem Mandelsäureamid das D-Benzoin dar. Die Anwendung dieser Methode erfreute sich später noch einiger Beachtung. So synthetisierten S. S. JENKINS und Mitarb. (35) aus p-Dimethylaminomandelsäure-amid mit Phenyl-MgBr 4'-Dimethylaminobenzoin, ebenso S.S. JENKINS (36) auf demselben Weg p-Dimethylamino-p'-chlorbenzoin.
Der Ablauf dieser Reaktion wird durch das folgende Reaktionsschema veranschaulicht:



Verwendet man an Stelle der Mandelsäureamide die entsprechenden Cyanhydrine, so erhält man, wie A. WEISSBERGER und Mitarb. (37) zeigten, ebenfalls Benzoine. Man benötigt dann an Stelle von 3 Moll. Grignardverbindung (im Falle der Verwendung von Mandelsäureamiden) nur 2 Moll. Grignardverbindung, wenn man das Cyanhydrin als Reaktionspartner einsetzt. Der Reaktionsverlauf bei Verwendung des Cyanhydrins sei durch das folgende Schema veranschaulicht:



WEISSBERGER und Mitarb. stellten aus dem jeweiligen Aldehyd das Cyanhydrin durch Blausäure "in statu nascendi" her und verwendeten die ätherische Lösung, ohne das Cyanhydrin selbst zu isolieren, zur Reaktion mit der Grignardverbindung. Es wurden auf diesem Weg u.a. das Phenyl-p-methylbenzoyl-carbinol aus Benzaldehydcyanhydrin und Bromtoluol und das p-Methylphenyl-benzoyl-carbinol aus Tolylaldehyd-cyanhydrin und Brombenzol dargestellt. Diese beiden Beispiele zeigen schon den Wert dieser Methode: Einmal kann man die verschiedensten gemischten Benzoine darstellen und zum anderen ist bei gemischten Benzoinen eine absolute Konstitutionsbestimmung möglich. (Die Carbinolgruppierung stammt immer aus dem Mandelsäureamid, bzw. dem Cyanhydrin).

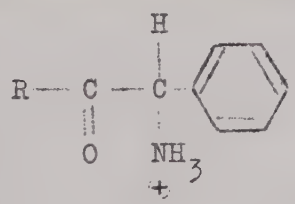
2) Versuch zur Umsetzung von Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrin mit 9-Anthracyl-MgBr.

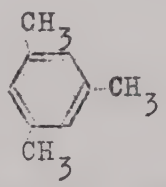
Da die Dimerisierung des Anthracen-9-aldehyds unter dem Einfluß von KCN nicht gelang, versuchte ich mit Hilfe der oben beschriebenen Synthese die Herstellung des 9,9'-Anthracoins zu verwirklichen. Zur Darstellung des erforderlichen 9-Bromanthracens wurde eine von B. BARNETT und J. W. COOK (38) ausgearbeitete Vorschrift befolgt. Die Reaktion dieser Verbindung mit Mg zu 9-Anthracyl-MgBr wurden von W. E. BACHMANN und M. C. KLÖTZEL (39) beschrieben.
Bei Zugabe der Suspension des Cyanhydrins zu der Grignardverbindung schien zuerst Reaktion stattzufinden. Nach 2-stündiger Reaktionszeit konnte ich jedoch aus dem Hydrolysat lediglich nicht umgesetztes Cyanhydrin, Anthracen-9-aldehyd und Anthracen isolieren. Das Vorliegen all dieser Verbindungen kann leicht erklärt werden, auch wenn keine Reaktion stattgefunden hat. Anthracen-9-aldehyd entsteht ja unter den verschiedensten Bedingung aus dem Cyanhydrin sehr leicht, also zweifellos auch schon in geringer Menge beim 2-stündigen Erwärmen auf dem Wasserbad. Anthracen selbst entsteht einmal bei der Reaktion des 9-Anthracyl-MgBr mit der OH-Gruppe des Cyanhydrins und dann bei der Hydrolyse der nicht umgesetzten Grignardverbindung. Das Ausbleiben der Kondensation zum 9,9'-Anthracoin konnte seine Ursache in der zu großen sterischen Behinderung durch die beiden Anthracylreste haben. Die Frage, ob dies der Fall sei, mußte durch Reaktion des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins mit weniger voluminösen Partnern, natürlich unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen, zu klären sein.

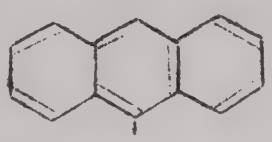
3) Umsetzung von Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrin mit Phenyl-MgBr.

Synthese des 9-Anthracoyl-phenyl-methylammoniumchlorids (APM Hydrochlorid.)

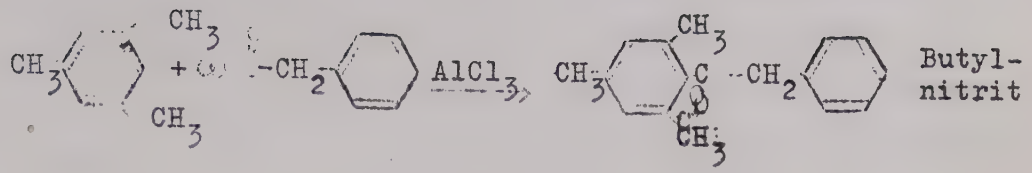
Die Umsetzung des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins mit Phenyl-MgBr, einem weniger voluminösen Partner als 9-Anthracyl-MgBr, war sehr heftig. Bei Hydrolyse des Reaktionsgemisches i m Reaktionsgefäß erhielt ich wider Erwarten eine in Äther unlösliche Verbindung, die sich an der Luft und in feuchtem Zustand schnell rotbraun färbte. Durch Lösen in Äthanol und Zugabe von konz. Hydrochlorid konnte ich sie in reiner Form erhalten. Sie hatte Fp. 228-230° (Zers.)
Das Verhalten dieser Verbindung, vor allem die Unlöslichkeit in org. Lösungsmitteln sprach für einen salzartigen Charakter.
Ein Ähnliches Verhalten berichteten A. WEISBERGER und D. B. GLASS (40) vom Reaktionsprodukt aus Mesitylaldehydcyanhydrin und Phenyl-MgBr. Sie schrieben ihrem Produkt die Struktur eines α-Aminoketon-hydrochlorids zu (Desylamin-hydrochlorid XVIII$_a$).

XVIII 

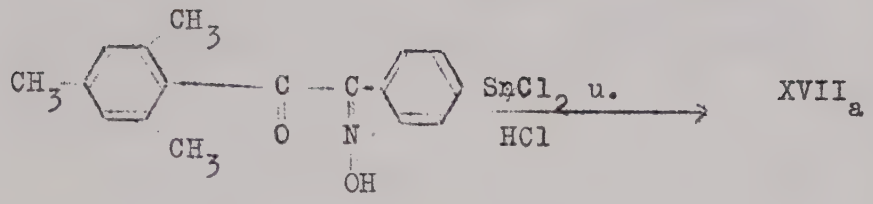
a) R = 

b) R = 

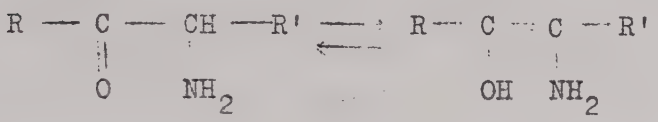
Den Strukturbeweis erbrachten die Autoren durch die folgenden Reaktionen:



(41)



Ihre Verbindung gab mit Acetanhydrid in Pyridin oder unter Zusatz von Natriumacetat ein N-Monoacetylderivat, bei weiterer Acetylierung ein Triacetylderivat. Beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von $XVIII_a$ an der Luft erhielten sie das Mesityl-phenyl-glyoxal.
Die Autoren wiesen zwar auf die formale Tautomeriemöglichkeit zwischen Aminoketon- und Enaminol-Form hin,

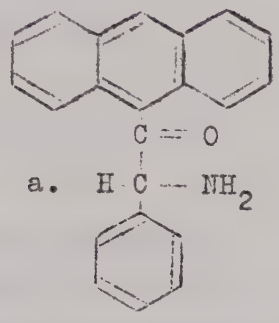


gaben aber keine Versuche zur Herstellung des freien α-Aminoketons oder zum Nachweis des entsprechenden Enaminols bekannt.
Die Analysendaten der von mir aus Anthracen-9-aldehydcyanhydrin und Phenyl-MgBr erhaltenen Verbindung vom Zersetzungspunkt 228-230° stimmten auf die Formel $XVIII_b$, des 9-Anthracoyl-phenyl-methylammonium-chlorids. (Im folgenden kurz APM-Hydrochlorid genannt). Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug etwa 60 % d. Th. Im IR-Spektrum der Verbindung (Spektrum 9) tritt eine deutliche Carbonylbande auf, was nicht der Fall sein dürfte, wenn die Verbindung als Enaminol-hydrochlorid vorläge.
Nach der Hydrolyse fand ich im ätherlöslichen Anteil des

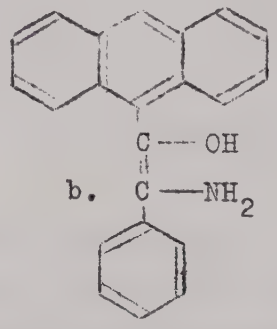
Reaktionsgemisches neben nicht umgesetztem Cyanhydrin eine farblose, stickstoff-freie Verbindung vom Fp. 276-277°, die ich aber nicht näher untersuchte, da sich in Handversuchen ergab, daß es sich weder um ein α-Hydroxyketon noch um ein α-Diketon handeln konnte.

Mich interessierte im folgenden hauptsächlich, ob die mit dem Aminoketon XIX_a tautomere Form XIX_b überhaupt nachweisbar ist,

XIX.

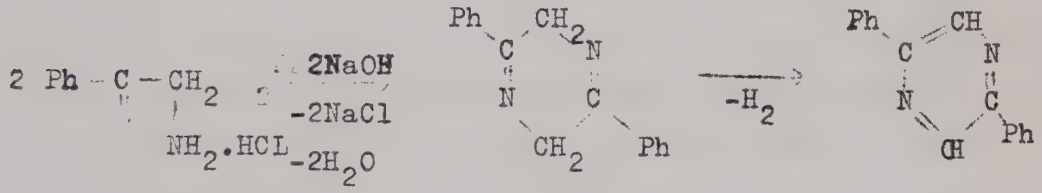


a.



b.

wenn ja, wie beständig diese Form ist, oderob das nicht mehr durch Salzbildung stabilisierte Aminoketon Kondensation zum entsprechenden Dihydropyrazin erleidet. Dieses könnte durch Dehydrierung leicht in das stabilere Pyrazin übergehen, wie schon S. GABRIEL (42) an der Bildung von 2,5 Diphenyl-pyrazin aus ω-Aminoacetophenon-hydro-chlorid mit NaOH zeigen konnte.

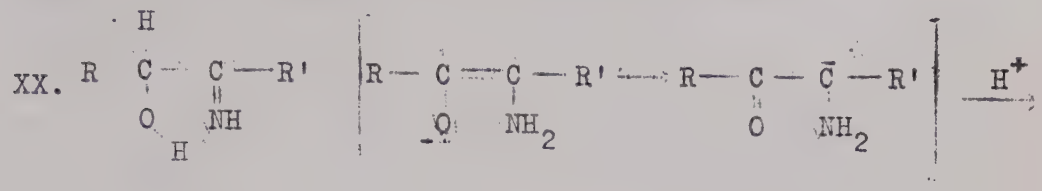


Diese Frage zu klären schien mir besonders deswegen interessant, weil bisher keine zwingenden Beweise dafür bekannt geworden sind, daß offenkettige α-Aminoketone in der Enaminol- oder "Aminoredukton"-form auftreten.

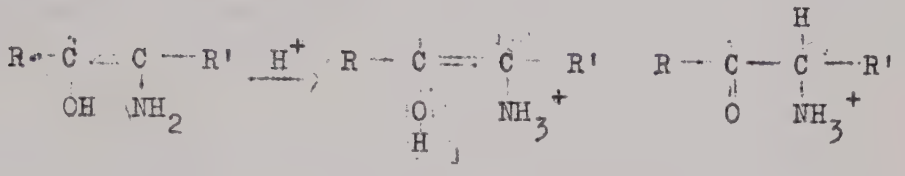
Ein Grund zur Annahme, daß zumindest bei Verbindungen wie $XVIII_{a+b}$ eine derartige Aminoreduktonform auftreten kann, schien mir allein schon durch die Bildungsweise des α-

Aminoketons gegeben; denn das Primärprodukt ist bei dieser Synthese zweifellos das α-Hydroxy-imin (XX_a)

XX.



a. b. c.



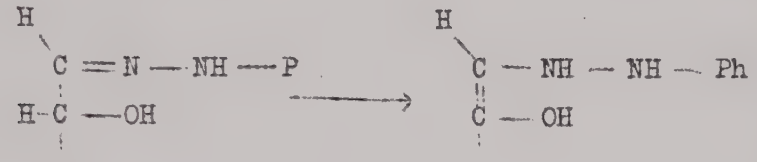
d. e. f.

Das Primärprodukt XX_a wird durch die Bildung der Benzoine beim "normalen" Verlauf derartiger Grignardreaktionen bewiesen. Der Wasserstoff an C-Atom 1 (in XX_a) ist durch die Nachbarschaft der Iminogruppe zweifellos gelockert. Seine Wanderung zum C-Atom 2 im Aminoketon lässt sich zwanglos erklären, wenn man im Reaktionsknäuel als nächsten Schritt die Bildung des zwischen den beiden Formen a. und b. mesomeren Anions annimmt.

Bei Zugabe von Protonen wird wegen der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Kohlenstoff der schnellste Reaktionsschritt sicher die Bildung des Enaminols d. sein. Die Anwesenheit weiterer Protonen führt zur Bildung des Ammonium-Ions e. Das hat zur Folge, daß das dem Stickstoff benachbarte C-Atom positiviert wird, und im Molekül ein Elektronendruck im Sinne der Pfeile vorliegt. Dadurch wird auch die Ablösbarkeit des Wasserstoffs an der Hydroxylgruppe erleichtert, und das Molekül stabilisiert sich unter Ausbildung der Aminoketon-Struktur.

Aus dieser Deutung des Reaktionsmechanismus folgt, daß in stark saurem Milieu das Hydrochlorid der Enaminol-Form gar nicht zu erwarten ist.

Analog dem Verhalten der Enaminole unter dem Einfluß von Säuren verläuft bekanntlich die Ketisierung metastabiler Endiole (z.B. Mesitoin-Endiol) unter dem Einfluß von Mineralsäuren.
In Einklang mit dieser Deutung steht auch der von F. WEYGAND (42_a) für die Osazonbildung vorgeschlagene Mechanismus, wonach der erste Schritt nach der Bildung des Mono-Phenylhydrazons einer Aldose oder einer Ketose die Bildung eines Enaminols sein könnte.



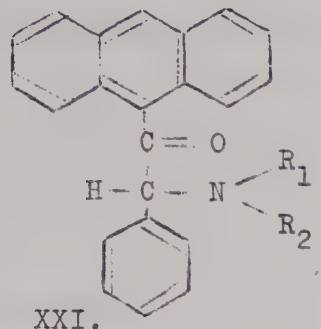
a. b.

Da das Mono-Phenylhydrazon a. als ein substituiertes α-Hydroxy-imin anzusehen ist, tritt die Analogie zwischen den beiden Fällen klar zutage. F. WEYGAND vermerkt auch, daß sich die Osazone nur in Gegenwart von Säuren bilden.
Daß sich bei meinem oben geschilderten Versuch in der ätherischen Lösung nach der Hydrolyse der Grignardverbindung wenigstens spurenweise eine reduzierende Verbindung, vermutlich also das Enaminol, befand, zeigte sich an der Entfärbung von roter TR-Lösung.
Man muß annehmen, daß die mehr oder weniger leichte Ablösbarkeit des Wasserstoffs vom C-Atom 1 von der Beschaffenheit der Reste R und R' abhängig ist. Über die Wirkungsweise im einzelnen kann zur Zeit jedoch noch nichts Definitives gesagt werden.

4) Derivate des 9-Anthracoyl-phenyl-methylammonium-chlorids.

Um die Analogie zu der von A. WEISSBERGER und D. B. GLASS gefundenen Verbindung sicherzustellen, unterwarf ich APM-Hydrochlorid der Reaktion mit Acetanhydrid unter Zusatz

von wasserfreiem Na-acetat. Schon bei Zimmertemperatur erhielt ich in fast quantitativer Ausbeute das N-Monoacetylderivat XXI_a, dessen Schmelzpunkt bei 200-201° lag.

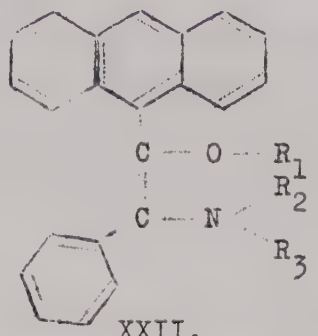


XXI.

a) R_1 = $-C(=O)-CH_3$

R_2 = H

b) $R_1 + R_2$ = $-C(=O)-CH_3$



XXII.

a) R_1, R_2 u. R_3 = $-C(=O)-CH_3$

b) R_1 und R_2 = $-C(=O)-CH_3$

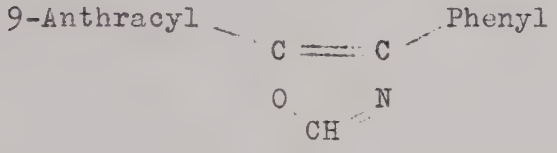
R_3 = H

Topochemisch setzte ich APM-Hydrochlorid mit Acetylchlorid um, um zu beweisen, daß die Verbindung als Aminoketonhydrochlorid und nicht als Enaminol-hydrochlorid vorlag. Wäre letzteres der Fall gewesen, so hätte ich bei zweitägiger Reaktionszeit wenigstens in kleinen Mengen ein O-Acetyl- oder ein O.N-Diacetylderivat finden müssen. Es wurde aber das eingesetzte APM-Hydrochlorid fast quantitativ wiedergewonnen. Auch XXI_a, das Monoacetylderivat vom Fp. 200-201° reagierte nicht mit Acetylchlorid.
Unter drastischeren Bedingung erhielt WEISSBERGER von $XVIII_a$ ausgehend, mit großem Acetanhydridüberschuß und Zusatz von Pyridin ein Triacetylderivat, das er unter besonderen Vorsichtsmaßregeln zum Diacetylderivat hydrolysieren konnte.

In Anlehnung an die von ihm gegebene Vorschrift (8-stündiges Erwärmen mit Überschuß an Acetanhydrid, Zusatz von etwas Pyridin und anschliessend Hydrolysieren des überschüssigen Acetanhydrids mit 50° warmen Wasser) erhielt ich als Hauptprodukt ein Diacetylderivat vom Fp. 222-223°, von dem allerdings noch nicht feststeht, ob ihm die Struktur

des Enaminols ($XXII_b$) oder des Aminoketons (XXI_b) zugrunde liegt. Daneben isolierte ich eine geringe Menge (ca. 15 %) einer Verbindung vom Fp. 163-164°, die ich als das Triacetylderivat $XXII_a$ anspreche.
Durch geringfügige Abänderung der Aufarbeitungsmethodik (Entfernen des überschüssigen Acetanhydrids und des Pyridins im Vakuum, bei sonst gleicher Arbeitsweise) wurde das Verhältnis der Ausbeute an Di- und Triacetylderivat umgekehrt: Ich erhielt dabei ca. 70 % des Triacetylderivates vom Fp. 163-164°.
Aus allen durch Acetylierung erhaltenen Verbindungen gewann ich beim Stehenlassen in einer 5 %-igen Na-methylatlösung an der Luft gelbe Kristalle vom Fp. 146-147°, die mit 9-Anthracyl-phenyl-glyoxal identisch waren.

Mit Ameisensäure und Na-formiat erhielt ich aus APM-Hydrochlorid in guter Ausbeute eine Verbindung vom Fp. 151-152°,



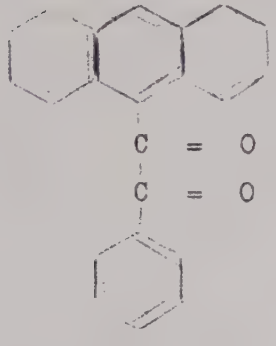
die als das 4-Phenyl-5-(9)-anthracyl-oxazol anzusprechen ist. Hierbei ist also wieder ein Derivat der Enaminolform entstanden.

5) Oxydation von APM-Hydrochlorid.

Das Hydrochlorid oxydierte sich schon beim Stehen an der Luft langsam (viel schneller, wenn es in Lösung gebracht wurde) zu einer leuchtend gelben, in Nadeln kristallisierenden Verbindung vom Fp. 146-147°. Wichtig war die Beobachtung, daß die leichte Oxydierbarkeit mit einem ausgeprägten Reduktionsvermögen gegen TR-Lösung und Jod einherging. Daraus ließ sich nämlich das Vorliegen einer freien, stark reduzierenden Verbindung unmittelbar ableiten. Besonders leicht konnte ich die Verbindung vom Fp. 147° er-

halten, wenn ich aus dem Hydrochlorid durch Abstumpfen mit Na-acetat intermediär die "freie Base" herstellte. Die gelbe Verbindung ließ sich dann unter Bedingungen, wie sie zur Oxydation von Endiolen angewendet werden, erhalten. Die Analysendaten zeigten, daß nicht etwa die oben als möglich erwähnte Kondensation zu einem Dihydropyrazin stattgefunden hat, das sich ja ähnlich leicht wie ein Endiol zum α-Diketon zum Pyrazin dehydrieren lassen würde. Die Verbindung vom Fp. 146-147°enthielt nämlich keinen Stickstoff und erwies sich, analog den Befunden A. WEISSBERGERS, als Anthracylphenyl-glyoxal (XXIII). Die Analysendaten und das IR-Spektrum (Spektr. 10), das eine ausgeprägte Carbonylbande zeigt, stützte diese Formel. Weiter kann man als beweisend für die Struktur ansehen, daß man mit Hydrazin ein Monohydrazon (vom Fp. 204-205°) erhält.

Die Oxydation nach M. WEISS und M. APPEL (16) und die mit Fehling'scher Lösung zeigten keine so guten Ergebnisse, wohl wegen Blockierung des oxydierenden Cu^{++}-Ions durch Bildung von unlöslichem CuCl. Bei der Oxydation mit Fehling'scher Lösung machte ich die Beobachtung, daß beim Abdampfen des chloroformischen Extraktes zuerst ein tiefroter glasartiger Rückstand hinterblieb, aus dem ich erst durch Zugabe eines Lösungsmittels, wie Äthanol, das Diketon XXIII in ca. 50 %-iger Ausbeute erhielt.



XXIII.

Als präparativ beste Methode zur Darstellung von XXIII erwies sich die Oxydation des APM-Hydrocklorids mit Jod. Sie erfolgte bereits bei Zimmertemperatur und lieferte das Diketon in fast quantitativer Ausbeute. Unter starkem Rühren ließ ich überschüssige Na-acetatlösung und eine alkoholische Jodlösung gleichzeitig in die alkoholische Lösung des Hydrochlorids einfließen. Dabei schied sich unter Jodverbrauch das Diketon ab. Oxydation mit Jod unter diesen

Bedingungen ist aber nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse nur möglich, wenn eine stark reduzierende Verbindung von der Art eines Endiols oder eines Aminoreduktons vorliegt. Daher bestätigen diese Versuche die Annahme, daß beim Neutralisieren des APM-Hydrochlorids das Enaminol entsteht.

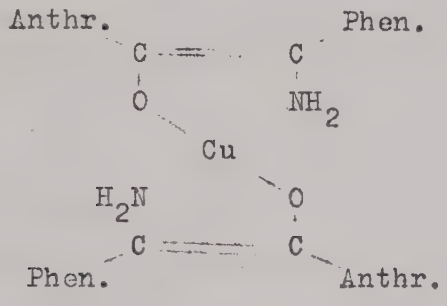
6) Darstellung des 9-Anthracoyl-phenyl-methylamins (XIX_a).

Die nächsten Versuche zielten darauf hin, die "freie Base", das 9-Anthracoyl-phenyl-methylamin oder seine Enaminolform aus APM-Hydrochlorid herzustellen, seine Beständigkeit und seine Reaktionen zu untersuchen. Als schwache Base, die ich auf das Hydrochlorid einwirken ließ, wählte ich zuerst eine ätherische Diazomethanlösung. Die Verwendung von CH_2N_2 zur Freisetzung empfindlicher Basen aus ihren Salzen ist schon von C. H. GRUNDMANN und E. KOBER (43) beschrieben worden.

Die Reaktion des APM-Hydrochlorids mit Diazomethan war sehr heftig. Nach Eindampfen des Äthers bei Raumtemperatur fiel eine farblose, kristalline Verbindung vom Fp. 98-100° aus. Vor dem eigentlichen Schmelzen war die Verbindung aber schon weich geworden und hatte sich braun gefärbt. Es gelang mir nicht, diese Verbindung zu reinigen, da sie sich einmal gegen Temperaturerhöhung und zum andern gegen Luftsauerstoff als außerordentlich empfindlich erwies. Doch lassen die folgenden Reaktionen der Verbindung kaum einen Zweifel daran, daß es sich um die freie Base XIX_a oder XIX_b oder um ein Gemisch von XIX_a und XIX_b handelt:
So erhielt ich mit Acetanhydrid ohne Zusatz von Na-acetat oder Pyridin schon bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute das Monoacetylderivat XXI_a. Aus einer alkoholischen Lösung der Verbindung erhielt ich durch Zugabe von Hydrochlorid wieder das APM-Hydrochlorid. Alkoholische Lösungen der Verbindung reduzierten TR-Lösung sowohl im neutralen wie auch im schwach sauren Bereich. Bei der Oxydation mit Luft erhielt ich das α-Diketon XXIII.

Die Verbindung ist in Wasser vollkommen unlöslich, dagegen löslich in Benzol und Äther.
Eine chloroformische Lösung der mit Diazomethan erhaltenen Verbindung wurde beim Schütteln mit ges. Cu-acetatlösung tiefrot. Beim Einengen der chloroformischen Lösung erhielt ich wieder den schon bei der Oxydation mit Fehling'scher Lösung beobachteten glasartigen Rückstand. Eine kristalline Verbindung konnte ich nicht erhalten, wor allem wohl deshalb nicht, weil der intensiv farbige Kupferkomplex in Lösung sehr oxydationsempfindlich war. Daß es sich bei der in Chloroform löslichen Verbindung um eine kupferhältige handelte, bewies ich durch Zersetzen des Komplexes mit verd. Schwefelsäure. Es trat sofort Entfärbung unter Bildung des Diketons ein. In der sauren, wässrigen Phase konnte ich Kupfer als CuS nachweisen.
Für den Kupferkomplex schlage ich die Formel XXIV vor.

XXIV.



Ein anderer Versuch sollte Aufschluß darüber geben, ob die "freie Base" bei strengstem Ausschluß von Oxydationsmöglichkeit nach längerer Reaktionsdauer nicht doch zum entsprechenden Dihydropyrazin kondensiere. Zu diesem Zweck behandelte ich das Hydrochlorid unter reinstem Stickstoff mit einer Na-acetat-Pufferlösung. (Der p_H der Lösung lag gerade im Umschlagsbereich von TR.). Nachdem das Hydrochlorid sich unter nur schwacher Gelbfärbung gelöst hatte, fielen nach 1 - 2 Stdn, farblose Kristallnadeln aus. Nach einer Woche hatte in dem mit reinstem Stickstoff gefüllten Kolben keine Veränderung stattgefunden. In guter Ausbeute isolierte ich dieselbe Verbindung wie bei der Reaktion mit

Diazomethan. Fp. ungef.: 95°. Es konnte auch hier keine Kondensation stattgefunden haben; denn bei der Oxydation bildete sich XXIII ohne Nebenprodukt.

Da keine Analysendaten vorliegen, fehlt zwar das letzte Glied in der Beweiskette, daß aus APM-Hydrochlorid mit Diazomethan oder mit Na-acetat das freie α-Aminoketon bzw. das Enaminol entsteht, doch stehen die Reaktionen der Verbindung in keinem Widerspruch zu dieser Annahme. Sie zeigen zumindest, daß α-Aminoketone unter bestimmten sterischen Bedingungen nicht unbedingt zu Dihydropyrazin- oder Pyrazinderiv. kondensieren müssen.

7) Quantitative Bestimmung des Gehals an Enaminol XIX_b in mit mit Na-acetat versetzten Lösungen des APM-Hydrochlorids.

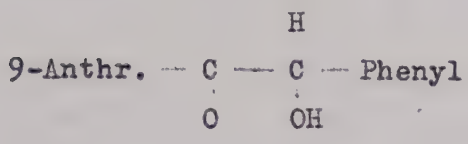
Zur Prüfung, ob die "freie Base" APM ein Enaminol ist, wurden Titrationen mit TR-Lösung in dergleichen Apparatur wie die des 9,9'-Phenanthroins durchgeführt. Vorgelegt wurde eine gewogene Menge APM-Hydrochlorid, zugegeben eine Na-acetatlösung, die mit Essigsäure soweit angesäuert worden war, daß TR-Lösung gerade nach Rot umschlug. Dabei fand ich überraschenderweise im Rahmen der Fehlergrenze der Methode immer 100 % reduzierende Verbindung. (Siehe Tabelle 2, Versuchsteil). Diesen Wert fand ich immer, unabhängig davon, wie lange ich nach Lösen des Hydrochlorids bis zum Beginn der Titration wartete. Weniger als 100 % fand ich erst, als ich die Lösungen des Hydrochlorids verschieden lang im offenen Kölbchen an der Luft stehen ließ. Bemerkenswert schien mir der langsame Verlauf der Redox-Reaktion, dauerte doch eine Titration 15-20 Min.
Ausgeprägte Anzeichen für eine Gleichgewichtsreaktion beobachtete ich aber erst bei der Titration des freien α-Aminoketons. Hierzu wurde das Rohprodukt aus der Behandlung des APM-Hydrochlorids mit Na-acetat in gut mit N_2 durchspültem Äthanol gelöst und dann titriert. Der Titrations-Endpunkt lag hier bei ca. 87 % reduzierender Ver-

bindung. Die Titration dauerte auch hier sehr lange (25 - 30 Min.), doch beobachtete ich während der Reaktion "Haltepunkte", d.h. wenn ich nach dem Lösen des APM etwa 10 Min. wartete, wurde bis zu einem bestimmten Punkte TR-Lösung sehr rasch verbraucht; von da an war dann der Verbrauch bei sofortigem Weitertitrieren sehr schleppend. Erst wenn ich wieder eine Zeitlang wartete, fand rascher Verbrauch bis zu einem zweiten "Haltepunkt" statt u.s.f. Immer aber lag der Titrationsendpunkt bei ungef. 87 %.
Quantitative Untersuchungen über die Lage des angezeigten Gleichgewichtes oder Untersuchungen über die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung habe ich noch nicht durchgeführt.

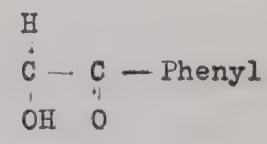
8) Synthese des 9-Anthracoyl-phenyl-carbinols.

Alle Versuche zur Darstellung dieses Ketols gingen vom 9-Anthracyl-phenyl-glyoxyl aus. Mit Na-amalgam und bei der katalytischen Hydrierung erhielt ich eine Verbindung vom Fp. 238-239°, deren IR-Spektrum (Spektr. 11) zwar auf das 9-Anthracyl-benzyl-keton, also das entspr. "Desoxybenzoin", hindeutete, doch stimmten die Analysendaten nicht auf diese Verbindung. Bis jetzt ist ihre Konstitution noch nicht geklärt. Diegleiche Verbindung erhielt ich auch beim Erhitzen mit $SnCl_2$ und Salzsäure.
Zum Erfolg führte schließlich die Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure in Äthanol bei Zimmertemperatur. Die Ausbeute an reinem Ketol, das bei 143-44° schmolz, betrug zwar nur 20 % d. Th., wohl wegen der Bildung von noch anderen Reduktionsprodukten. Im IR-Spekturm der Verbindung (Spektr. 12) tritt neben der Carbonyl- auch eine OH-Bande auf.
Mit Acetanhydrid erhielt ich ein Monoacetylderivat vom Fp. 194°. Die Oxydation mit Fehling'scher Lösung oder nach dem Verfahren von M. WEISS und M. APPEL gab 9-Anthracyl-phenyl-glyoxal. An der Luft war die Verbindung stabil und entfärbte TR-Lösung nicht. In Na-methylat löste sie sich mit

braunroter Farbe. Nach dem Ansäuern dieser Endiolatlösung mit Essigsäure wurde TR längere Zeit entfärbt, was für eine ziemlich große Beständigkeit der Endiolform sprach.
Da bei gemischten Benzoinen zwei Isomere auftreten können, hier also das 9-Anthracyl-benzoyl-carbinol (XXVI) oder das 9-Anthracoyl-phenyl-carbinol(XXV)



XXV.



XXVI.

untersuchte ich das UV-Absorptionsspektrum der Verbindung und verglich es mit den UV-Spektren von Acetophenon einerseits und von 9-Acetyl-anthracen andrerseits.(Spektr. 14). Der Umstand, daß das Absorptionsmaximum des 9-Acetyl-anthracens gegenüber dem des Acetophenons um 10 mμ zu längeren Wellen verschoben ist, das fragliche Benzoin aber noch etwas langwelliger absorbiert als das Acetyl-anthracen (also sein Spektrum mehr dem des Acetylanthracens als dem des Acetophenons gleicht), scheint für das Vorliegen von XXV zu sprechen. Derartige Vergleiche müssen allerdings mit Vorsicht angewendet werden, wie der Fehlschluß von F. BERGMANN (11) bezüglich des vermeitlichen 9,9'-Phenanthroin-Endiols gezeigt hat.
Doch spricht noch ein anderer Umstand für die Formel XXV: R. GRAY und R. C. FUSON (44) zeigten am Mesitylglyoxal, daß die dem sterisch hindernden Mesitylrest benachbarte Carbonylgruppe nicht mit Carbonylreagenzien reagiert und nicht reduziert wird. Man kann also mit einiger Berechtigung auch in meinem Fall annehmen, daß die Reduktion an der dem Phenylrest benachbarten Carbonylgruppe leichter als an der dem Anthracylrest benachbarten angreift.

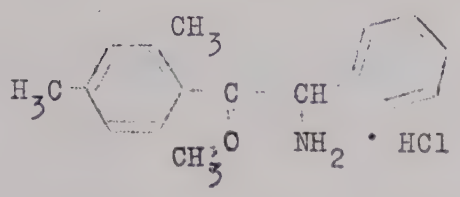
9) Umwandlung des Ketols (XXV) in seine Endiolform und deren quantitative Bestimmung

Hierzu verfuhr ich prinzipiell genau so wie bei der Her-

XXVII. 9-Anthr. — C = C — Phenyl
OH OH

stellung und Bestimmung des 9,9'-Phenanthroin-Endiols. Nur konnte ich hier wegen besserer Löslichkeit Äthanol zum Lösen des Ketols verwenden.
Aus den Titrationsergebnissen ließ sich feststellen, selbst wenn man beachtet, daß die Methode keine absolut genauen Angaben über den Endiolgehalt gestattet, (es wurde z. B. die Geschwindigkeit der Titration nicht berücksichtigt, während der ja auch Ketisierung stattfindet) daß sich der Ersatz der Phenanthrylreste des 9,9'-Phenanthroins selbst durch nur einen Anthracylrest in dem erwarteten Sinne bemerkbar machte; betrug doch der Endiol-Gehalt (s. Tabelle 4 im Versuchsteil) nach 2 Stdn. immer noch 6,4 %. (9,9'-Phenanthroin-Endiol konnte nach einer Stunde nur noch in Spuren nachgewiesen werden).
Daß nach den langen "Wartezeiten" Ketisierung und nicht etwa Oxydation in der Apparatur eingetreten war, zeigte sich an den wechselnden Mengen ausgeschiedenen 9-Anthracyl-phenyl-glyoxals. Relativ viel Diketon fiel bei sofortiger Endioltitration aus (65 % Endiol), nur sehr wenig wurde bei 2-stündiger Wartezeit beobachtet. Das Ketol XXV habe ich, bei den kleinen Einwaagen und der guten Löslichkeit der Verbindung in äthanol. Lösung, nicht isoliert.

V. Versuche mit Mesitoyl-phenyl-methylammoniumchlorid.



MPM-Hydrochlorid

1. Nacharbeitung bereits beschriebener Reaktionen.

Es kam mir bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen darauf an, die Analogie zwischen dem von A. WEISSBERGER und D. B. GLASS (40) hergestellten MPM-Hydrochlorid ($XVIII_a$) und den von mir dargestellten APM-Hydrochlorid ($XVIII_b$) herauszustellen, vor allem in Hinblick auf den über eine stark reduzierende Verbindung verlaufenden Oxydationsvorgang. Beim Nacharbeiten der von den oben genannten Autoren angegebenen Vorschriften konnte ich deren Ergebnisse bestätigen. So erhielt ich mit Acetanhydrid und Pyridin das Monoacetylderivat vom Fp. 174-175° und durch Oxydation von MPM-Hydrochlorid nach den Angaben der Autoren mit Luftsauerstoff das Mesityl-phenyl-glyoxal vom Fp. 135-136°.
Mit Hydroxylamin-hydrochlorid entstand daraus das ebenfalls beschriebene Monoxim vom Fp. 154-155°.
Ich stellte fest, daß die Empfindlichkeit des MPM-Hydrochlorid gegenüber Luftsauerstoff nicht ganz so groß ist wie die des APM-Hydrochlorids. So war es z. B. für die Ausbeute an MPM-Hydrochlorid ohne Bedeutung, ob die Grignardverbindung im Reaktionsgefäß hydrolysiert wurde, oder ob der Ansatz in einem offenen Gefäß auf Eis-Salzsäure-Gemisch gegossen wurde, was im Falle des APM-Hydrochlorids infolge Oxydation zu starker Ausbeuteverringerung geführt hätte.

2. Oxydation des MPM-Hydrochlorids zu Mesityl-phenyl-glyoxal.

Oxydationsmitteln gegenüber verhielt sich die Verbindung ähnlich wie APM-Hydrochlorid: So wurde TR durch eine mit Na-acetat und Essigsäure versetzte Lösung unter Bildung des Diketons vom Fp. 135° reduziert. Jod wurde unter denselben Bedingungen ebenfalls reduziert. Beim Durchleiten von Luft durch eine methanolische Lösung des Hydrochlorids, die einige Tropfen 2 %-ige $FeCl_3$-Lösung enthielt, entstand nach zweistündiger Reaktionszeit das α-Diketon in fast quantitativer Ausbeute.
Mit Fehling'scher Lösung entstand wie bei APM-Hydrochlorid eine tiefrote, mit Chloroform extrahierbare Verbindung, die, aus wenig Methanol umkristallisiert, in Form tiefroter, allerdings noch verunreinigter Nadeln isoliert werden konnte. Beim Schütteln einer methanolischen Suspension dieser Kristalle entstand an der Luft das α-Diketon; mit verdünnter Mineralsäure in einem org. Lösungsmittel geschüttelt, zersetzte sich die Verbindung unter Bildung des α-Diketons, wobei in der wässrigen Phase Kupfer nachweisbar war (durch Fällen mit H_2S).

3. Darstellung des freien Mesitoyl-phenyl-methylamins.

Mit Na-acetat erhielt ich auch hier aus dem Hydrochlorid, ähnlich wie beim APM-Hydrochlorid eine in farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung, die in Wasser unlöslich, löslich aber in org. Lösungsmitteln war. Auch diese Base war sehr temperatur- und oxydationsempfindlich, so daß es mir bis jetzt nicht gelang, sie durch Umkristallisieren zu reinigen. Auch hier war ich darauf angewiesen, die angenommene Struktur der Verbindung durch charakteristische Reaktionen zu untermauern:
Bei Zugabe von Acetanhydrid erhielt ich ohne Pyridinzusatz schon bei Raumtemperatur ein Monoacetylderivat vom Fp. 174-175°; durch Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen

Lösung der Base erhielt ich das Hydrochlorid fast quantitativ zurück. Außerdem reduzierte eine alkoholische Lösung der Base rote und blaue TR-Lösung; beim Stehenlassen an der Luft kristallisierte das α-Diketon aus. Bei der Oxydation nach M. WEISS und M. APPEL (16) erhielt ich bei mehreren Versuchen in glatter Reaktion ebenfalls das α-Diketon. Bei einem Versuch isolierte ich allerdings ein farbloses Primärprodukt, das 20° höher als das α-Diketon (bei 157°) unter starker Gasentwicklung schmolz. Beim Versuch die Substanz aus Eisessig umzukristallisieren, erfolgte unter starkem Aufschäumen Bildung des α-Diketons. Da mir zu wenig Substanz zur Verfügung stand und da das Ergebnis nicht stets reproduzierbar war, konnte diese farblose Verbindung vom Fp. 157° bis jetzt nicht näher untersucht werden.

Bei der Einwirkung von Diazomethan reagierte MPM-Hydrochlorid unter lebhafter Gasentwicklung, doch dauerte die Reaktion länger als bei APM-Hydrochlorid. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielt ich zuerst ein gelbliches Öl, das erst durch Aufnehmen in Petroläther und anschließendes mehrtägiges Stehenlassen bei -20° zur teilweisen Kristallisation zu bringen war. Die fast farblosen Kristalle schmolzen bei ungefähr 95°. Durch ihr Verhalten gegen Na-acetat und HCl, sowie durch die Oxydation zum Mesitylphenyl-glyoxal erwies sich die Verbindung mit der durch Einwirkung von Na-acetat auf MPM-Hydrochlorid erhaltenen als identisch. Wahrscheinlich war bei der längeren Reaktionszeit Verunreinigung der freien Base durch Oxydation erfolgt, was die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Rohproduktes zur Folge hatte.

4. Quantitative Enaminolbestimmung.

Die Ergebnisse waren praktisch die gleichen wie bei APM-Hydrochlorid und dem entsprechenden freien α-Aminoketon (s. Tab. 5 und 6 im Versuchsteil). Ich fand im Falle des

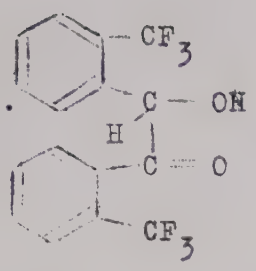
leicht rein zu erhaltenden MPM-Hydrochlorid fast 100 % reduzierende Anteile, dagegen nur rund 90 % im Falle des nicht ganz reinen α-Aminoketons. Auch hier verhielt sich die Lösung beim Tirieren so, daß ich auf ein in der Lösung vorliegendes Gleichgewicht α-Aminoketon Enaminol schließen mußte. Bei einem Versuch (Tab. 5, Versuch 6)titrierte ich eine salzsaure, alkoholische Lösung des Hydrochlorids. Es wurde zwar TR-Lösung verbraucht, doch so langsam, daß nach einer Stunde erst rund 13 % der eingesetzten Verbindung erfaßt waren. Daß in diesem Falle überhaupt TR verbraucht wurde, erklärt sich offenbar durch die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetztes der Hydrolyse von Ammoniumsalzen:

$$\frac{[R\text{-}NH_2] \cdot [HCl]}{[R\text{-}NH_3^+] \cdot [Cl^-]} = K$$

Darnach kann man zwar durch Erhöhung der HCl-Konzentration den Anteil des freien Aminoketons in der Lösung sehr stark zurückdrängen, jedoch nie ganz zum Verschwinden bringen. Das, je nach Größe der Gleichgewichtskonstante K, vielleicht nur spurenweise vorhandene freie α-Aminoketon steht seinerseits im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Enaminol, das zwar langsam, aber doch laufend durch Oxydation aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Im gleichen Ausmaß wie dadurch das obige Gleichgewicht gestört wird, bildet sich neues Enaminol aus weiterem Aminoketon nach, usf.

VI. Quantitative Bestimmung von Stilbendiol und o,o'-Bis-(trifluormethyl-) stilbendiol in angesäuerten Lösungen der entsprechenden Endiolate.

Da die beim 9,9'-Phenanthroin und beim 9-Anthracoyl-phenyl-carbinol angewandte Methode zur Bestimmung der entsprechenden Endiole, d. h. die Darstellung der Endiole durch Ansäuern der alkalischen Lösungen der Benzoine, noch nicht von anderer Seite benützt worden ist, schien es mir interessant, sie auch auf das einfache Benzoin anzuwenden und zu versuchen auf diesem Weg Lösungen des freien Stilbendiols herzustellen und seine sicher sehr rasch verlaufende Ketisierung messend zu verfolgen. Entgegen der allgemeinen Anschauung, daß die Ketisierung unmessbar rasch erfolge, fand ich einen - allerdings recht kleinen - Gehalt an freiem Endiol (Tab. 7). Im Laufe von 5 Min. war der Endiolgehalt auf rund 1/100 des anfänglich gemessenen abgefallen. Bemerkenswert war die Reproduzierbarkeit des zur Zeit t = 0 gemessenen Endiol-Gehalts.
W. R. NES und A. BURGER (9) erhielten bei der Synthese des Benzoyl-trifluormethyl-carbinols (VI) neben diesem etwa gleiche Mengen des entsprechenden Endiols, das sie in kristalliner Form isolierten. Die Beständigkeit dieses Endiols schrieben sie dem induktiven Effekt der $-CF_3$-Gruppe zu. Es erhob sich die Frage, ob $-CF_3$-Gruppen auch auf die Stabilität des Stilbendiols einen ähnlichen Einfluß ausübten. Da mir o-Trifluormethylbenzaldehyd zur Verfügung stand[+)], unterwarf ich diesen in alkoholischer Lösung unter Zusatz katalytischer Mengen KCN der Acyloinkondensation. Dabei erhielt ich in 80%-iger Ausbeute eine Verbindung vom Fp. 121-122° mit den Eigenschaften eines Benzoins (XXVIII). Die Analysendaten der Verbindung und ihrer Derivate waren in allen Fällen wohl wegen des hohen Fluorgehaltes und der damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Mikroelementaranalyse, um vergleichbare Beträge falsch (C ca.

XXVIII. 

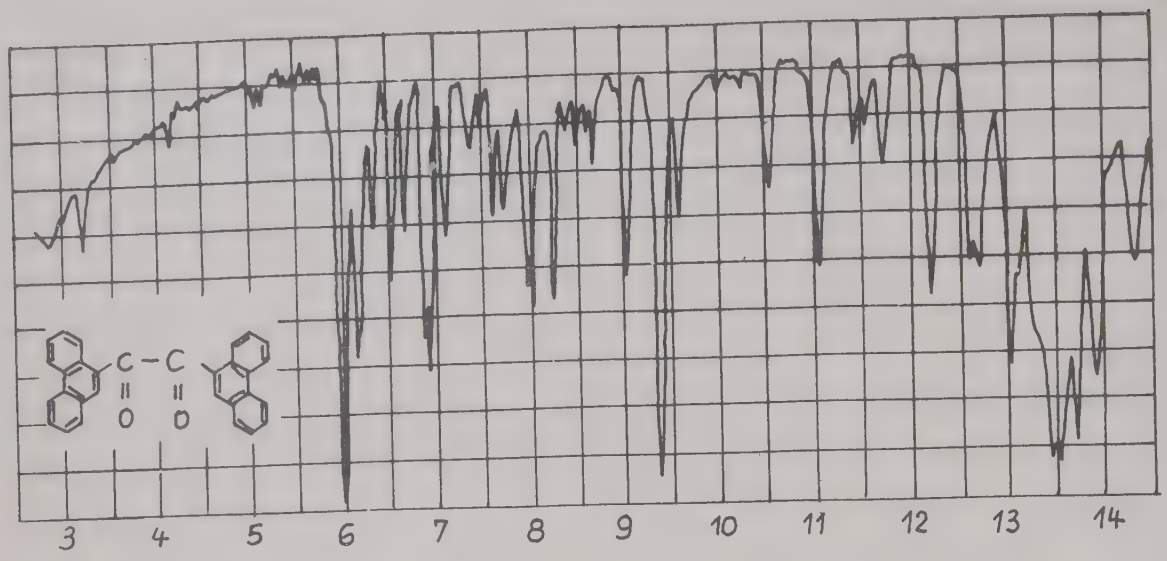
1,5 % zu hoch, H und F immer zu tief). Die Analysendaten wurden aus diesem Grund im Versuchsteil nicht aufgeführt.

Doch läßt das IR-Spektrum der Verbindung (Spektr. 13) kaum einen Zweifel daran, daß es sich um das Benzoin XXVIII handelt.

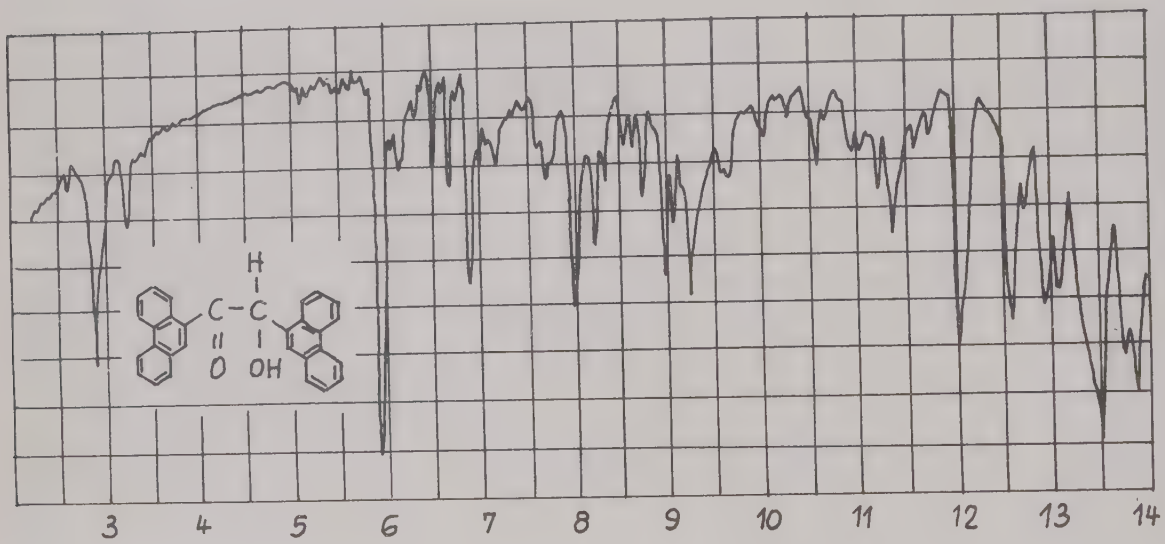
Der Einfluß der $-CF_3$-Gruppe machte sich nun in der Tat in dem erwarteten Sinne bemerkbar. Der anfänglich gemessene Wert von 32 % Endiol lag wesentlich höher als beim Stilbendiol und die Ketisierungsgeschwindigkeit war wesentlich kleiner. So konnte ich eine Stunde nach der Herstellung des freien Endiols immer noch 2,5 % davon nachweisen.

Der induktive Einfluß der $-CF_3$-Gruppe machte sich hier also ähnlich wie beim Benzoyl-trifluormethyl-carbinol in einer größeren Beständigkeit des o,o'-Bis-(trifluormethyl-) stilbendiols gegenüber dem gewöhnlichen Stilbendiol bemerkbar; die Verbindung ist ja, abgesehen von der 2. $-CF_3$-Gruppe, vinylenhomolog zu der von W. R. NES und A. BURGER hergestellten.

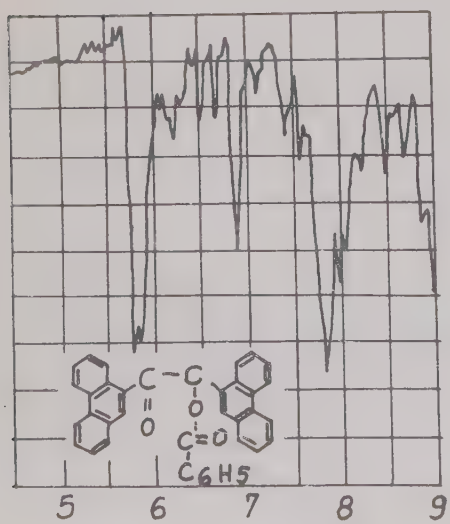
+) Der zu diesen Versuchen benötigte o-Trifluormethyl-benzaldehyd wurde uns von den FARBENWERKEN HOECHST in dankenswerter Weise überlassen.

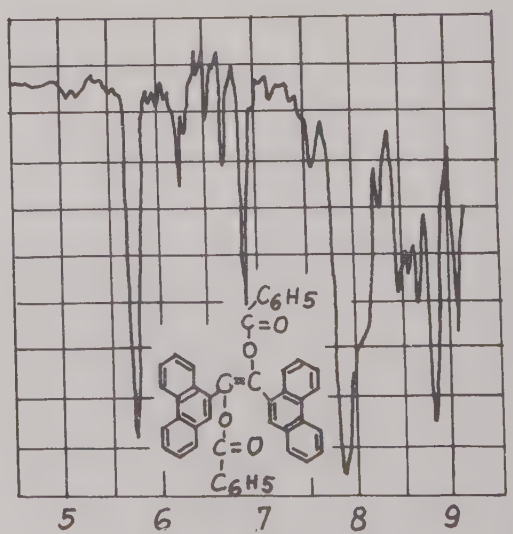


1



2





3

Wellenlänge in μ

VII. Diskussion der IR-Spektren.

Spektrum 1.

9,9'-Phenanthril. Das Fehlen einer OH-Bande im Bereich von 2,75-3,0 und die starke Carbonylbande bei 6,0 µ schliessen die von F. BERGMANN angenommene Struktur eines Endiols völlig aus. Ob man die Bande bei 3,23 µ auch hier wie bei rein aromatischen Systemen als C-H-Schwingung deuten kann, ist zweifelhaft, da bis jetzt an polycyclischen Ringsystemen zu wenig diesbezügliches Erfahrungen vorliegen.
Die für das nicht substituierte Phenanthren charakteristische Banden bei 11,5, 12,32 und 13,7 µ liegen hier wahrscheinlich bei 11,02, 12,2 und 13,5 µ, alle etwas nach kürzeren Wellen verschoben. Genaueres läßt sich auch hier wegen der Substitution des Phenanthrensystems nicht sagen.

Spektrum 2.

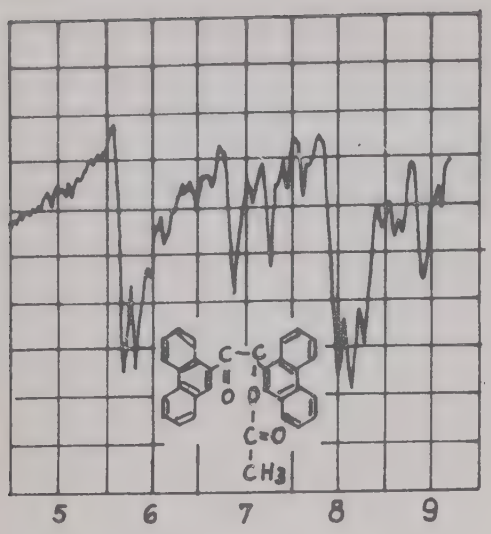
9,9'-Phenanthroin. Die der OH-Gruppe zuzuordnende Valenzschwingung bei 2,9 µ tritt deutlich auf. Neu ist auch die einem sec. Alkohol zuzuschreibende Bande bei 8,9 µ und die auf Grund der Torsionsschwingung der OH-Gruppe um die -C-O-Achse auftretende Bande bei 12,9 µ.
Auch hier ist die Endiolstruktur durch die der C=O-Gruppe zuzuordnende Bande bei 5,95 µ auszuschließen. Das Spektrum steht in Einklang mit der Struktur des 9,9'-Phenanthroins.

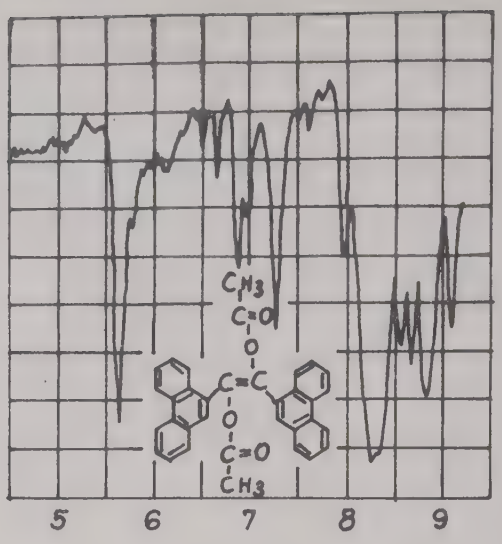
Spektrum 3.

Monobenzoyl-phenanthroin(links) und Dibenzoyl-phenanthroin-Endiol.

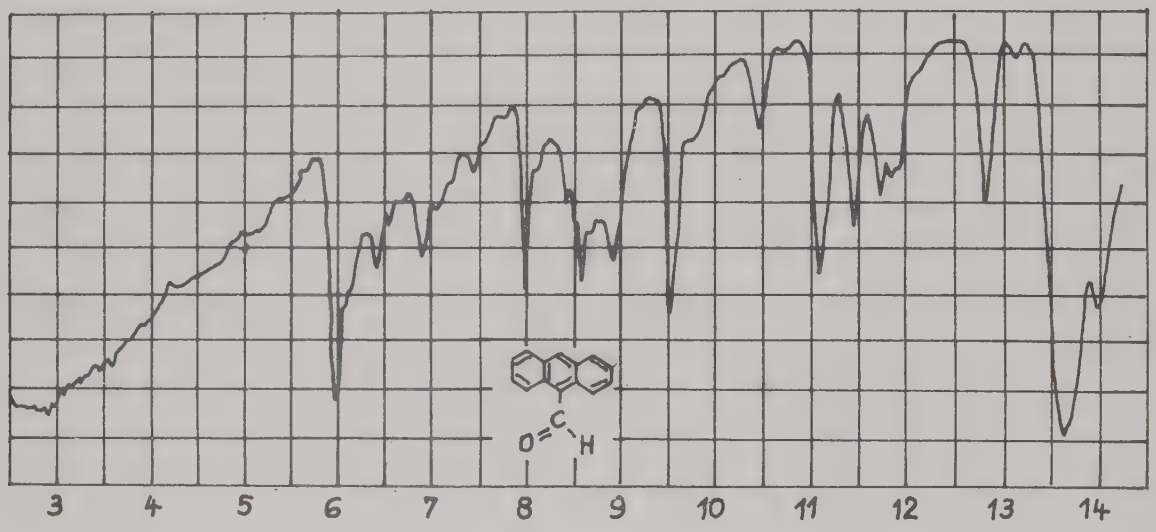
Charakteristisch ist hier die Aufspaltung der Carbonylbande in "Keto- und Estercarbonylbande" im Falle des Monobenzoylderivates. Dabei dürfte der Zacken bei 5,8 µ der Estercarbonylgruppe zugehörig sein. Im Falle des Dibenzoyl-

derivates ist nicht nur die aufgespaltene Bande wegen der Gleichheit der angeregten Gruppen verschwunden, die neue, scharfe Bande ist auch, ihrem Charakter als "Estercarbonylbande" entsprechend, nach kürzeren Wellen verschoben und tritt bei 5,73 µ auf.
Die im rechten Spektrum mittelstark auftretende Bande bei 6,23 µ mag der in Konjugation zum aromatischen System stehenden -C = C-Valenzschwingung zugehörig sein.

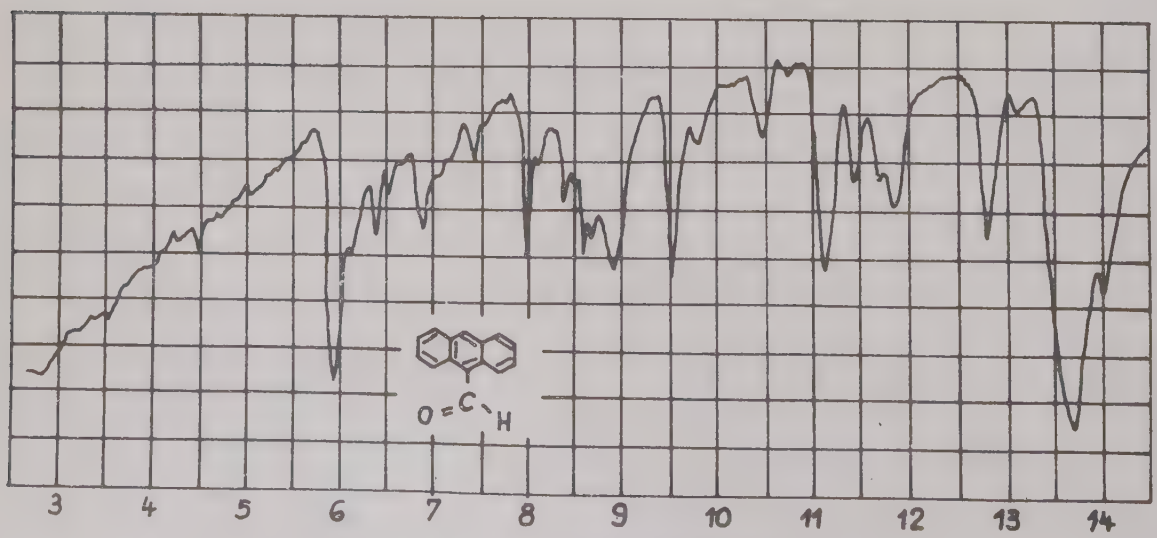




4



5



6

Wellenlänge in μ

Spektrum 4.

Monoacetyl-phenanthroin (links) und Diacetyl-phenanthroin-Endiol.

Das bei Spektrum 3 über die Aufteilung der Carbonylbande im Falle des Monoacylderivates Gesagte wird hier, wohl wegen des aliphatischen Charakters der Acetylgruppe noch deutlicher. Darin dürfte auch der Grund für die noch weiter nach kürzeren Wellen verschobene reine "Estercarbonylbande" bei 5,61 µ im rechten Ausschnitt zu sehen sein. Dagegen fehlt ein eindeutiger Hinweis auf die -C C-Gruppe in Spektrum 4_b.

Spektrum 5.

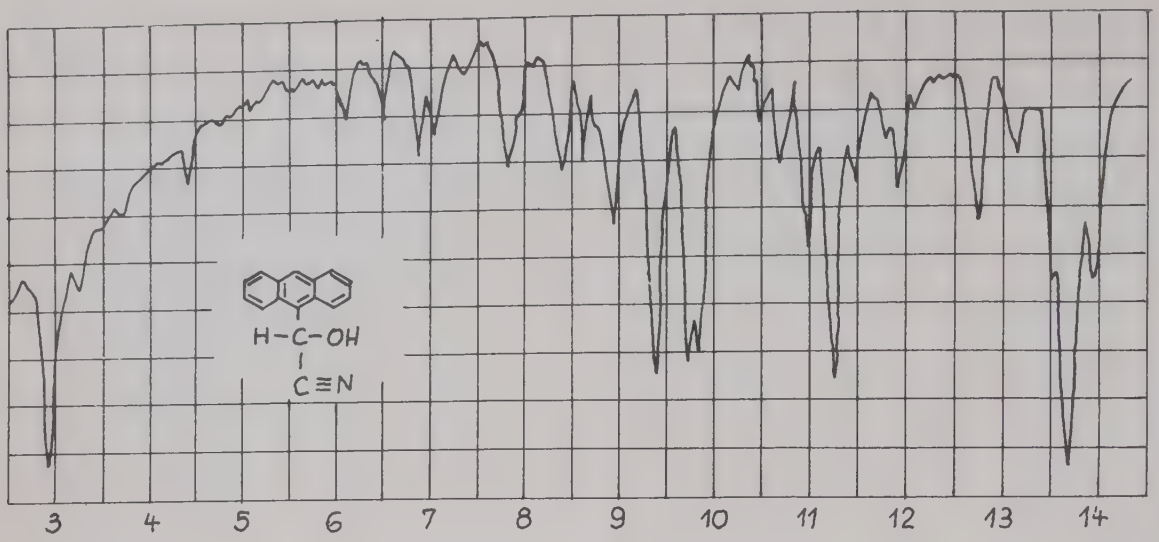
Anthracen-9-aldehyd.

Es ist dies das Spektrum des reinen Anthracen-9-aldehyds vom Fp. 104-105°. Das bei der Reaktion von Anthracen-aldehyd mit wenig KCN anfallende, höherschmelzende Produkt ist im nächsten Spektrum aufgenommen.

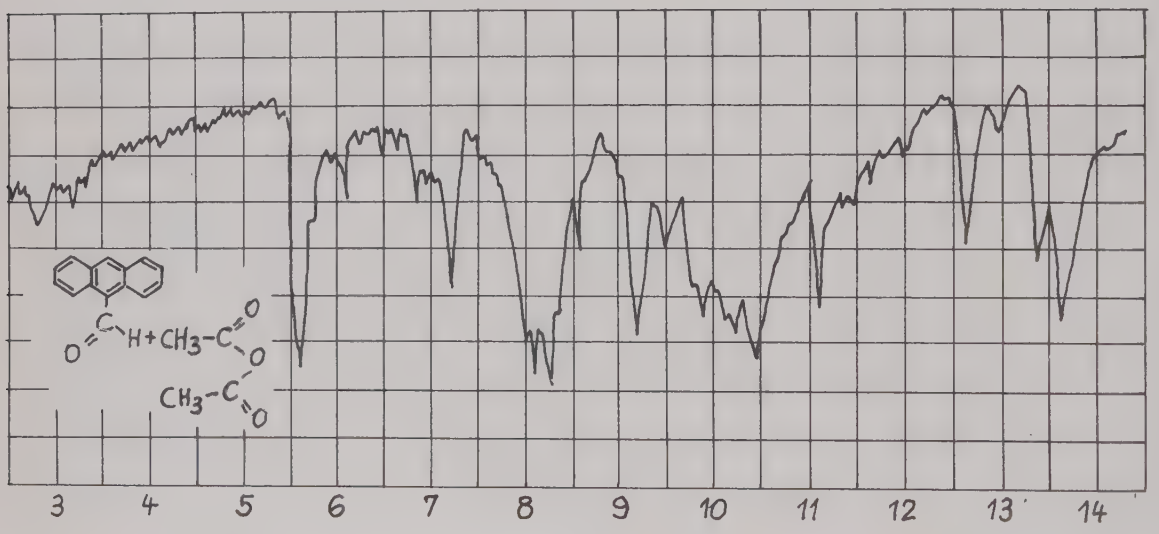
Spektrum 6.

Anthracen-9-aldehyd vom Fp. 116°.

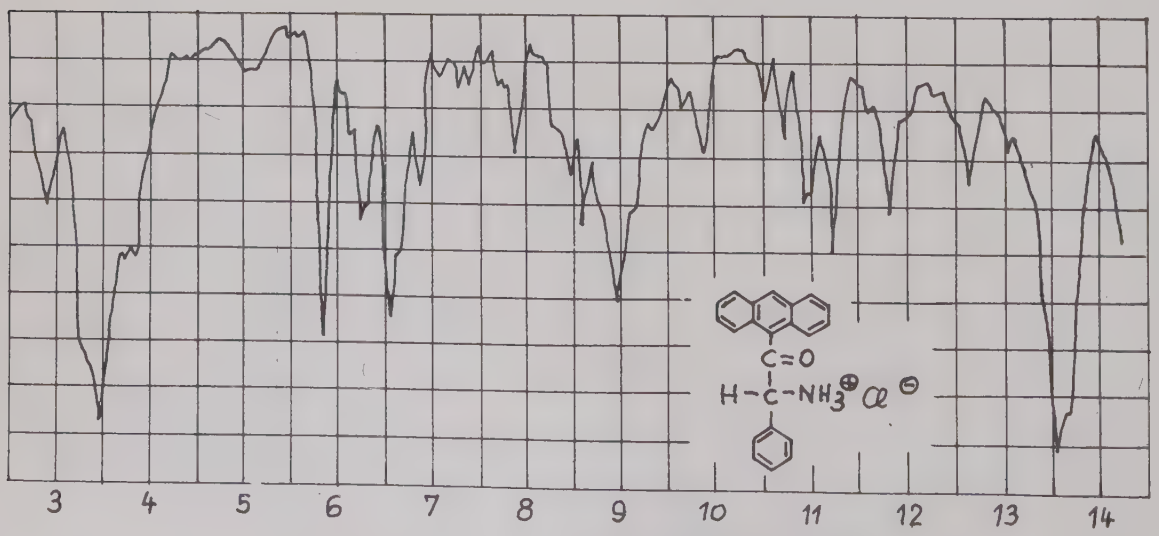
Abgesehen von geringen Intensitätsunterschieden ist Spektrum 6 mit Spektrum 5 praktisch identisch. Die schwache Bande bei 4,53 µ, die man als CH-Schwingung des Carbonyl tragenden Kohlenstoffs gern zur Charakterisierung von Aldehyden heranzieht, liegt sehr nahe bei der der Nitrilgruppe zuzuordnenden Bande, die man bei 4,5 µ findet. Dadurch, daß diese Bande im Spektrum des reinen Anthracenaldehydes nicht auftritt, wird ihre Zuordnung noch problematischer.


H-C-OH
C≡N
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

7


O=C H+CH3-C=O
O
CH3-C=O
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

8


C=O
H-C-NH3⊕ Cl⊖
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Wellenlänge in μ

9

Spektrum 7.

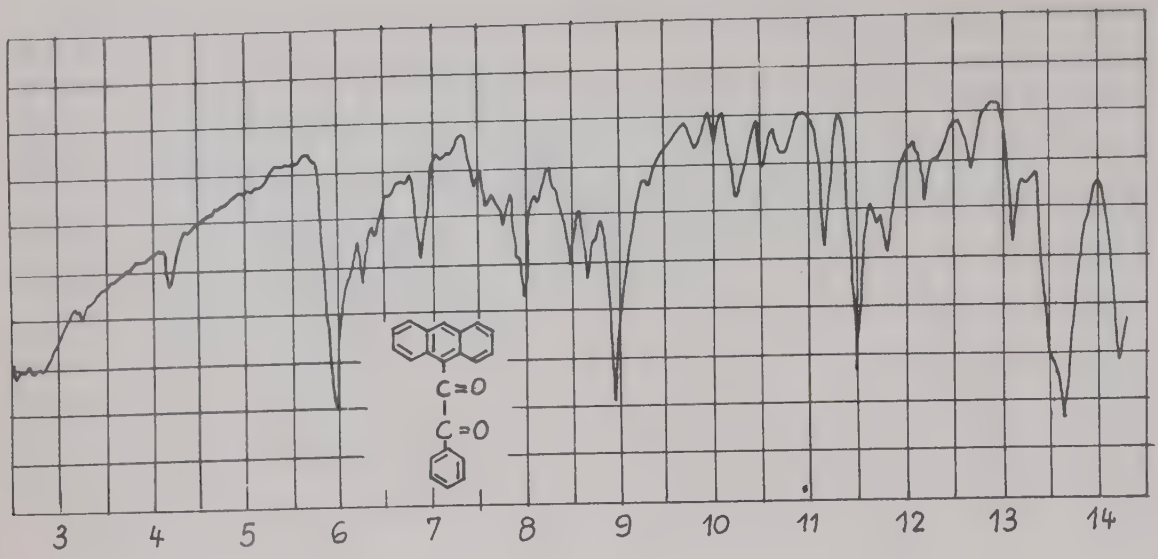
Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrin.
Hier ist die Carbonylbande des Aldehyds zugunsten einer starken OH-Valenzschwingung, die sich bei 2,95 μ bemerkbar macht, verschwunden. Außerdem treten die der -C-O-Schwingung zuzuordnende Bande bei 8,95 μ und vor allem die Bande der OH-Deformationsschwingung bei 9,75 μ neu auf. Weiter darf als charakteristisch die zwar schwache, aber scharf ausgeprägte Bande der Nitrilgruppe bei 4,45 μ angesehen werden.

Spektrum 8.

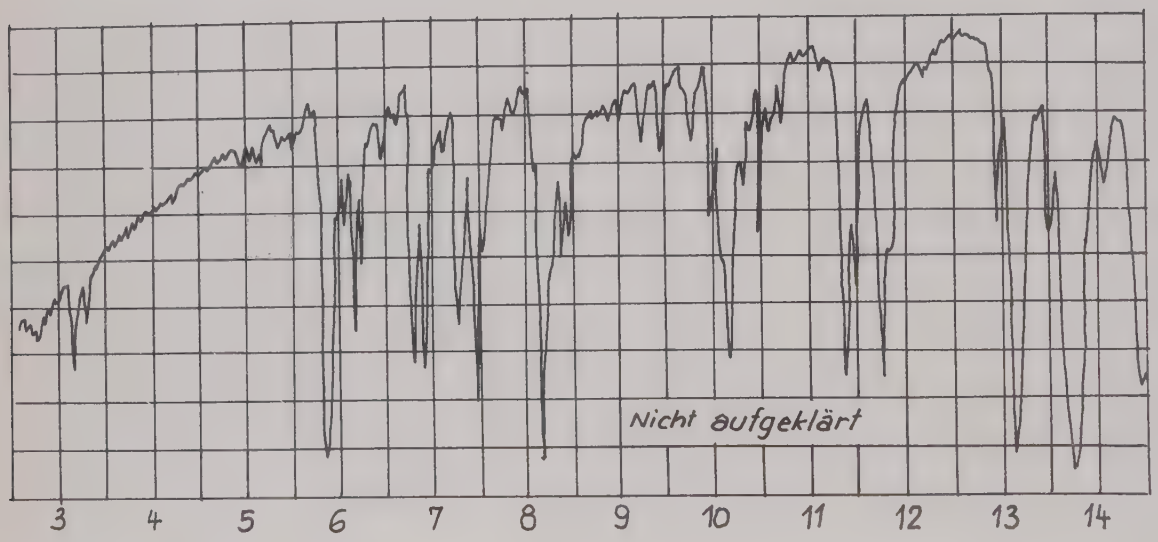
Reaktionsprodukt von Anthracen-9-aldehyd mit Acetanhydrid.
Für die angenommene Struktur eines 2-fach acetylierten Aldehydhydrates spricht die scharfe, aber stark nach kürzeren Wellenlängen verschobene Carbonylbande bei 5,62 μ ("Estercarbonyl"). Außerdem stützen diese Annahme die neuauftretenden, der Ätherbindung-C-O-C-zuzuordnenden Banden bei 8,1, 8,28 und vor allem die bei 9,2 μ.

Spektrum 9.

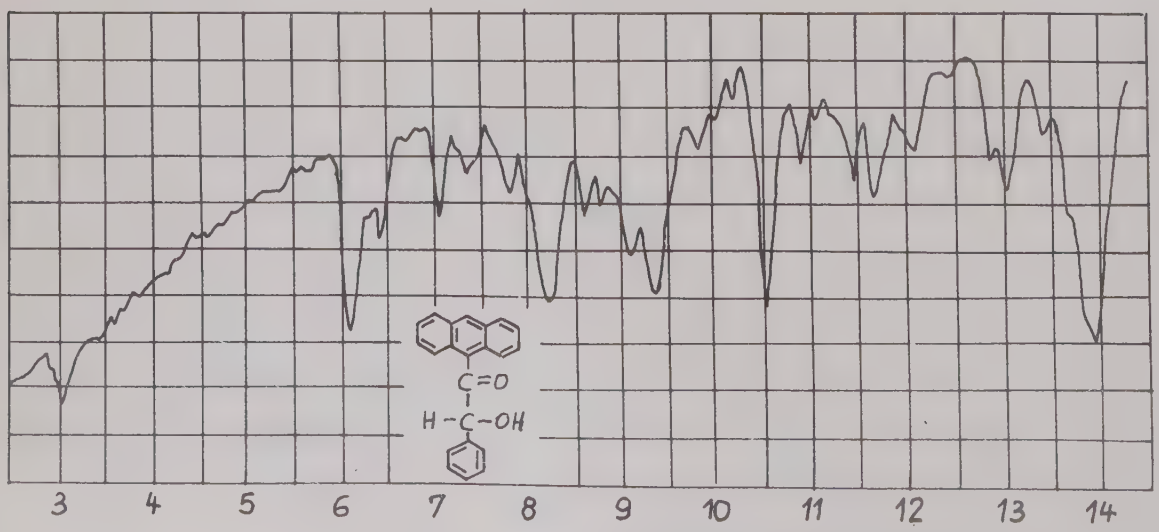
9-Anthracoyl-phenyl-methylammonium-hydrochlorid.
Die starke Carbonylbande bei 5,83 μ ist beweisend für das Vorliegen der Verbindung als α-Aminoketon, wogegen die sich breit von 4,7 - 5,4 μ hinziehende Bande der $-C-NH_3^{\oplus}$-Konfiguration zugesprochen werden kann. Die N-H, bzw. $-NH_2$-Valenzschwingung macht sich bei 2,9 μ, also etwas langwelliger als gemeinhin die OH-Gruppe bemerkbar. Bemerkenswert ist gegenüber den einfachen Anthracenderivaten das Auftreten des für den monosubstituierten Benzolkern charakteristischen Bandenpaares bei 6,25 und 6,55 μ.


C=O
C=O
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

10


Nicht aufgeklärt
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

11


C=O
H-C-OH
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Wellenlänge in μ

12

Spektrum 10.

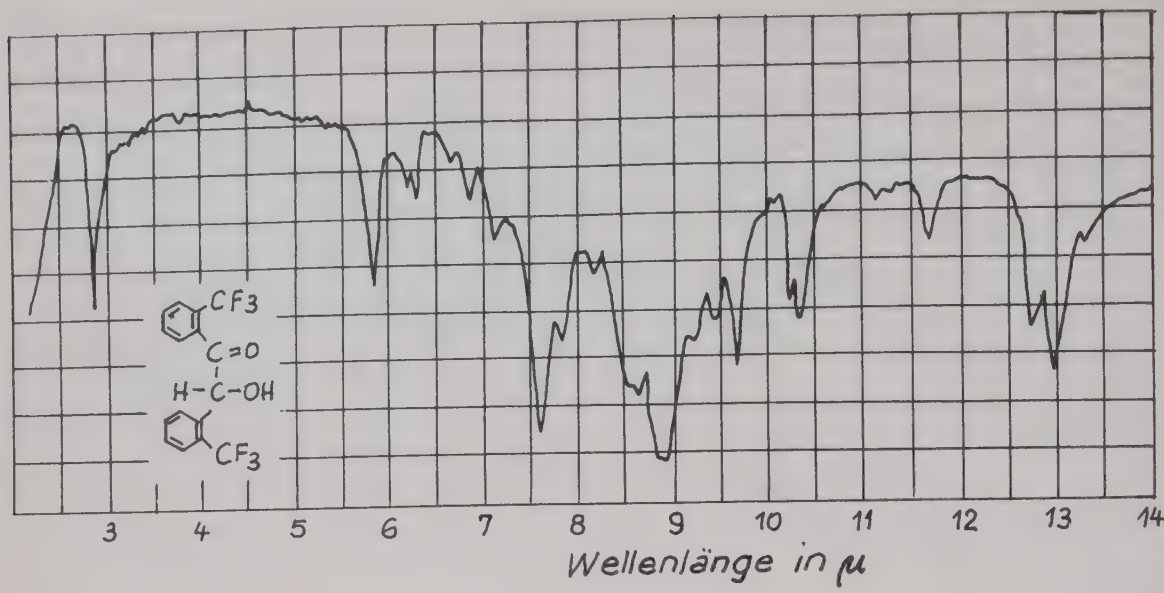
9-Anthracyl-phenyl-glyoxal.
Die Lage der Carbonylbande bei 5,95 µ, das Fehlen von OH- oder NH-Valenzschwingungen im Bereich von 2,7 - 3,0 µ, sowie das Vorhandensein des dem monosubstituierten Benzolring zuzuordnenden Bandenpaares bei 6,28 und 6,9 µ stützen die angegebene Struktur der Verbindung.

Spektrum 11.

Nicht aufgeklärte Verbindung.
Die Verbindung wurde durch Reduktion des Diketons mit $SnCl_2$ und HCl in der Hitze erhalten. Die ausgeprägte Carbonylbande bei 5,9 µ sowie deutlichen Banden bei 3,2, 3,32 und 6,9 µ für CH-Frequenzen ($-CH_2-$) sprechen für die Desoxybenzoin-Struktur.
Das Bandenpaar bei 6,22 und 6,85 µ für den substituierten Benzolring und die charakteristischen Banden bei 13,77 und 11,38 µ für das Anthracensystem lassen auf die Erhaltung der Grundstruktur des Moleküls schließen.

Spektrum 12.

9-Anthracoyl-phenyl-carbinol.
Bei diesem etwas gedämpften Spektrum muß man neben der nicht sehr starken Carbonylbande bei 5,95 µ die Bande bei 2,88 µ der OH-Frequenz zuschreiben. Diese Zuordnung ist umso berechtigter, weil auch die OH-Deformationsschwingung bei 9,8 µ auftritt. Auch hier sichern das Bandenpaar bei 6,25 und 6,88 µ (subst. Benzol) und die beiden Banden bei 13,75 und 11,42 µ (Anthracen) die intakte Grundstruktur des Moleküls.



13

UV-Spektrum

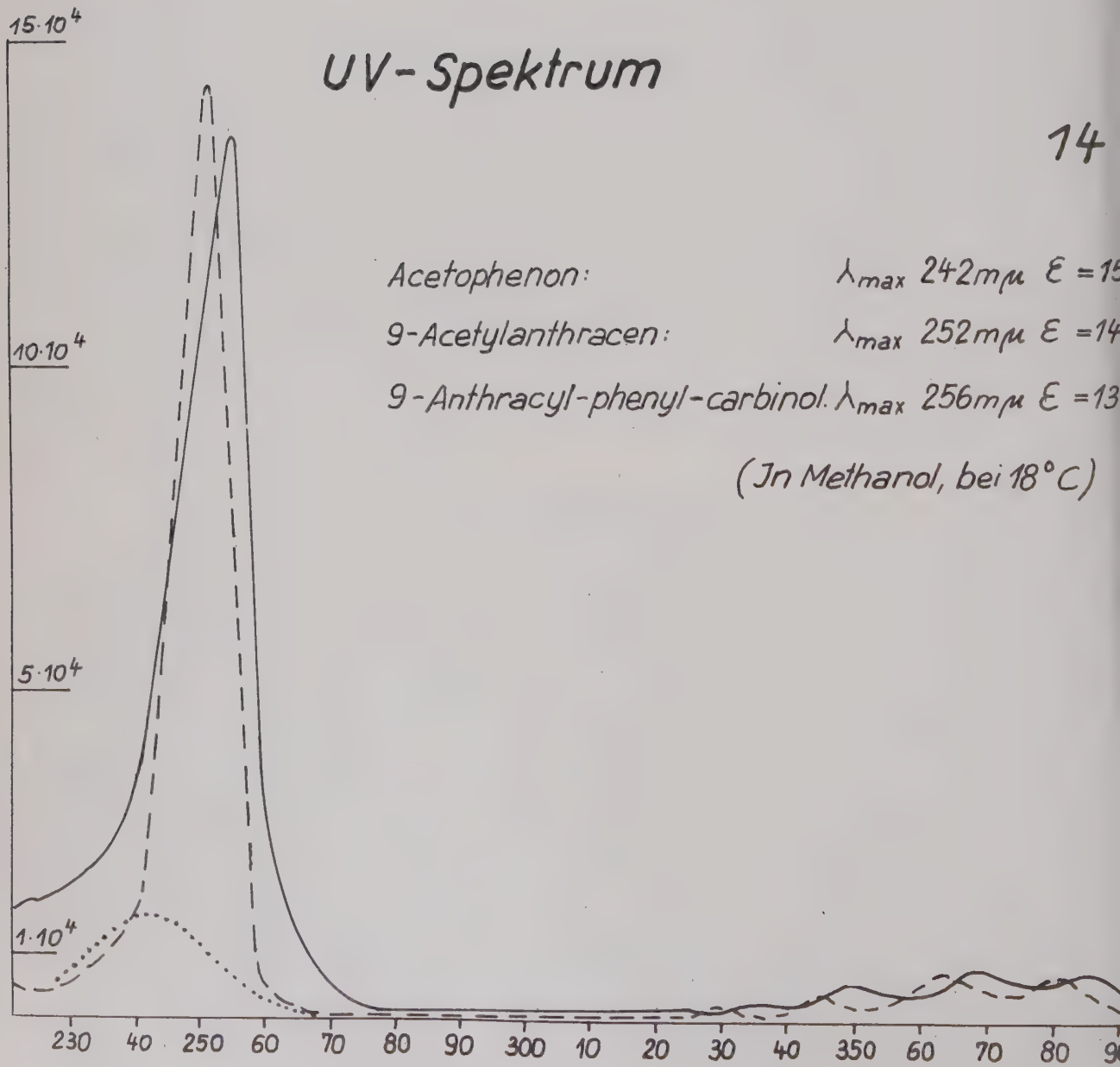
14

Acetophenon: λ_{max} 242mμ ε = 15

9-Acetylanthracen: λ_{max} 252mμ ε = 14

9-Anthracyl-phenyl-carbinol: λ_{max} 256mμ ε = 13

(In Methanol, bei 18°C)



Spektrum 13.

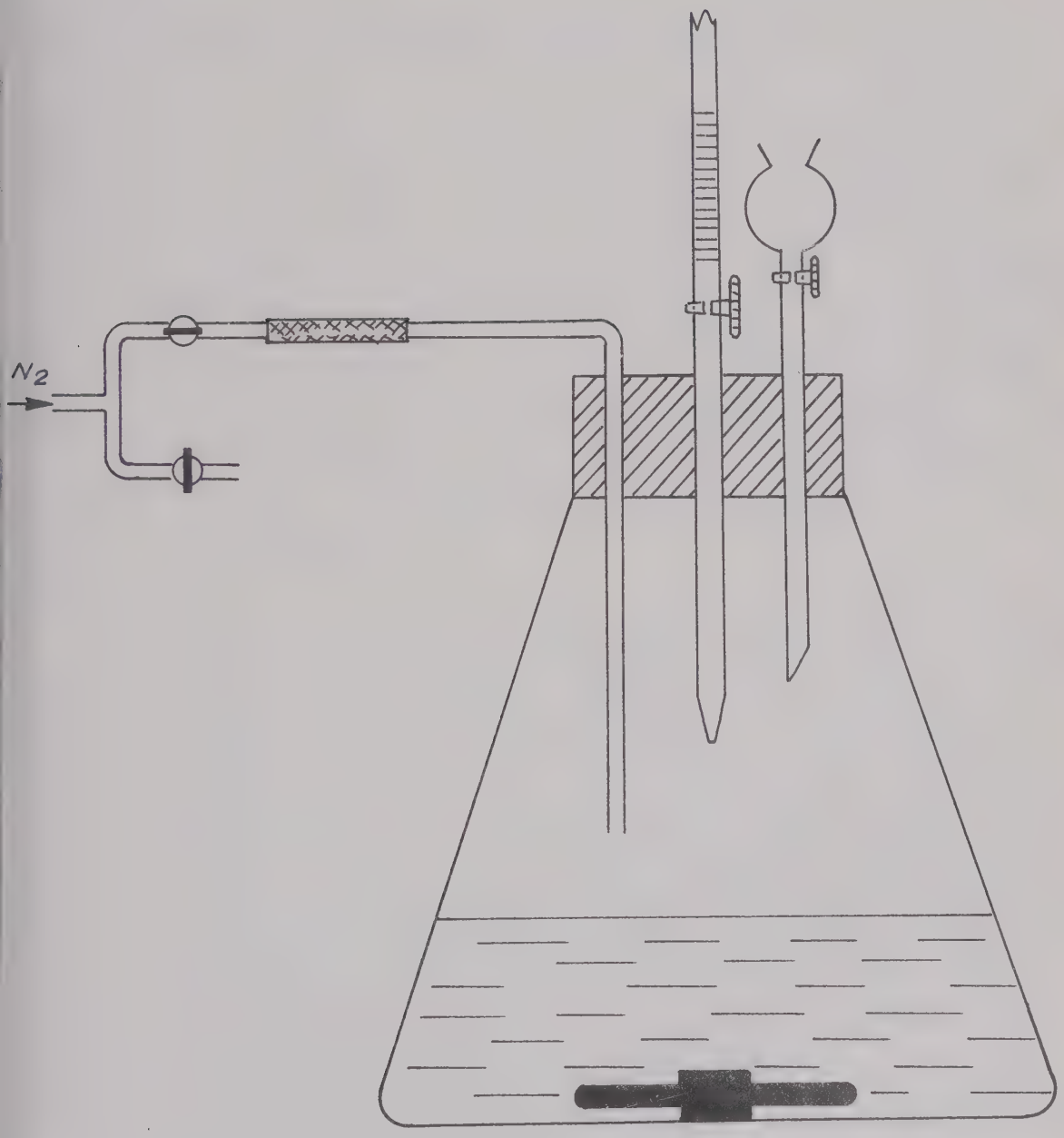
o,o'-Bis-(Trifluor-methyl-) benzoin.

Da die Verbindung aus einem Aldehyd unter dem Einfluß von KCN entstanden ist und ihr Spektrum neben der Carbonylbande bei 5,85 µ eine starke OH-Bande bei 2,88 µ zeigt, kann es als beweisend für das Vorliegen eines Benzoins angesehen werden. Die ebenfalls starke Bande bei 7,60 µ ist der $-CF_3$-Gruppe zuzuordnen.

Dann soll noch hingewiesen sein auf das, wie zu erwarten, etwas nach längeren Wellen verschobene Bandenpaar des o-diesubstituierten Benzolringes bei 6,3 und 6,88 µ.

Abbildung 1

Anordnung zur Titration von Endiolen unter N_2



V e r s u c h s t e i l .

I. Versuche mit 9,9'-Phenanthroin und 9,9'-Phenanthril.

1) Synthese des 9,9'-Phenanthroins.

Der als Ausgangsmaterial verwendete Phenanthrenaldehyd-(9) wurde nach C. A. DORNFELD und G. H. COLEMAN, (Org. Syntheses 28, 83, 1948) hergestellt. Für die Gewinnung möglichst reinen Aldehyds erwies es sich als vorteilhaft, die Hydrogensulfitverbindung nicht nur mit Benzol, sondern auch mit Äther zu waschen, bis sie schneeweiß war, und sie dann mit verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, statt mit $NaHCO_3$-Lösung. Eine Destillation des so erhaltenen Aldehyds ist dagegen nicht erforderlich. Fp. 100 - 101° (aus Äthanol).

25 g Phenanthren-9-aldehyd wurden mit 100 ml Äthanol unter Zusatz von 7,5 g KCN zum Sieden erhitzt. Nach ca. 30 Min. begann die Abscheidung orangegelber Öltröpfchen, die nach 1-2stdg. Kochen anfingen fest zu werden. Man gab dann 20 ml Wasser dazu und erhitzte weiter 6 Stdn. zum Sieden, wobei das ganze Reaktionsprodukt erstarrte. Unter gelegentlicher Zugabe weiterer kleinen Portionen Wasser, insgesamt nochmals 20 ml, kochte man weitere 4 Stdn., ließ über Nach bei Raumtemperatur stehen und saugte dann ab. Zur Zerstörung des KCN wurde das feste Rohprodukt mit verdünnter Essigsäure zerrieben, über Nacht stehen gelassen, nochmals abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet.
Ausbeute: 23 g (93 % d. Th.)

Aus Toluol oder viel Äthanol farblose Nadelbüschel, Fp. 192 - 194°.

$C_{30}H_{20}O_2$ (412,5)

Ber.	C	87,35	H	4,89
Gef.		87,70		5,15

Eine alkoholische Lösung der so erhaltenen Verbindung entfärbt essigsaure, rote TR-Lösung nicht, wohl aber schwach alkalische, blaue TR-Lösung beim Erwärmen.

2) Dehydrierung des 9,9'-Phenanthroins.

a) 0,1 g IX_a wurden unter schwachem Erwärmen in einer etwa 10 %-igen Na-methylatlösung gelöst. Die Substanz löste sich mit rotbrauner Farbe. Beim Stehen an der Luft, oder schneller noch beim Durchsaugen eines Luftstromes durch die Lösung fielen gelbliche Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Benzoesäure-äthylester den Fp. 278-279° hatten und im Gemisch mit 9,9'-Phenanthril keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

b) 0,1 g IX_a wurden wie unter a) in die rotbraune Endiolat-Lösung verwandelt. Zu dieser wurde 50 %-ige Essigsäure gegeben. Bei p_H 4,5-5,0 verschwand die braune Farbe sorofrt und es bildete sich eine klare farblose Lösung. R o t e TR-Lösung wurde sofort und in relativ großer Menge unter Ausscheidung von 9,9'-Pheanthril entfärbt, welches durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Dieser Versuch zeigte das Vorliegen des freien Endiols an. Wenn man die essigsaure Lösung des Endiols in einem offenen Gefäß stehen ließ, fand durch den Luftsauerstoff ebenfalls sehr rasch Oxydation zum Phenanthril statt.

c) Durch eine Lösung von 2 g IX_a in 50 ml siedendem Toluol wurde 3 Stunden lang ein starker Luftstrom geleitet. In dieser Zeit schieden sich 0,5 g 9,9'-Phenanthril vom Fp. 280° ab. Das sind etwa 25 % d. Th.

d) In einem Parallelversuch zu c) wurden zu 2 g IX_a in 50 ml siedendem Toluol 3 Tropfen einer 2 %-igen $FeCl_3$-Lösung gegeben. Beim Durchleiten von Luft erfolgte die Abscheidung von Phenanthril rascher und betrug nach 1-stündiger Reaktionszeit bereits 1,6 g (ca. 80 % d. Th.).

3) Präparative Oxydation des 9,9'-Phenanthroins.

a) 2,0 g reines IX_a (4.10^{-3} Moll.) und 5 mg $Cu(OAc)_2$ wurden mit 0,55 g NH_4NO_3 (6.10^{-3} Moll.) in 50 ml 80 %-iger Essigsäure zum Sieden erhitzt. Sobald die Lösung zu sieden anfing, begann auch eine lebhafte N_2-Entwicklung, und es begannen sich die gelblichen, schwer löslichen Kristalle des 9,9'-Phenanthrils abzuscheiden. Die Gasentwicklung und somit auch die Oxydation waren nach 3 Stunden beendet. Nach Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle isoliert.
Ausbeute: 1,80 g (ca. 90 % d. Th.)
Fp. des Produktes: 280-282°.

b) Dieselbe Reaktion wurde mit einem Rohprodukt aus der Benzoinkondensation des Phenanthre-9-aldehyds durchgeführt. Der Reaktionsverlauf war derselbe wie bei a). Die Ausbeute betrug allerdings nur 1,3 g (ca. 65 % d. Th.)
Fp. des Rohproduktes: 275-276°.

4) Reaktion von 9,9'-Phenanthroin mit Benzoylchlorid.

a) Topochemische Umsetzung: 0,5 g IX_a wurden in einem Reagenzglas mit überschüssigem Benzoylchlorid (ca. 1 ml) versetzt. Es war keine Reaktionswärme zu bemerken. Das

Glas wurde zugeschmolzen und das Reaktionsgemisch 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde der Kristallbrei scharf abgesaugt, mit wenig Äthanol gewaschen und dann noch mit $NaHCO_3$-Lösung behandelt, um etwa entstandene Benzoesäure zu entfernen. Das kristalline Rohprodukt hatte Fp. 185-189°. Aus Aceton-Wasser umkristallisiert schmolz die Verbindung bei 190-192°. Beim Mischschmelzpunkt mit IX_a trat keine Depression ein. Es war also keine Reaktion mit Benzoylchlorid eingetreten.

b) Nach Einhorn: 0,5 g IX_a wurden in 7 ml Pyridin in der Kälte gelöst. Dann wurden nach und nach 0,3 g Benzoylchlorid eingetragen. Bei jeder Zugabe von Benzoylchlorid machte sich eine geringe Reaktionswärme bemerkbar. Nach beendeter Zugabe des Benzoylchlorids wurde das Kölbchen noch eine Stunde geschüttelt und dann 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Darnach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das harzige Reaktionsgemisch kräftig mit einer gesättigten $NaHCO_3$-Lösung geschüttelt und der dann noch verbleibende, nicht ganz durchkristallisierte Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das nunmehr kristalline Reaktionsprodukt ließ sich aus Benzol-Petroläther oder Aceton-Wasser umkristallisieren.

Die Verbindung schmolz zwischen 150-160°, wurde dann wieder fest und hatte dann den Fp. 212-213°.

Die Analysenwerte stimmen auf das Monobenzoylderivat des 9,9'-Phenanthroins IX (s. unten).

Eine durch Umkristallisieren gereinigte Probe dieser Verbindung wurde in einem kleinen Reagenzglas 30 Min. lang in ein Paraffinbad von 170° gebracht. Die Substanz schmolz sofort durch (Schwache Gasentwicklung), erstarrte aber bei dieser Temperatur bald wieder. Eine Probe dieser Schmelze zeigte nunmehr den Fp, 212-213°.

Eine andere Probe der Schmelze zeigte, aus Benzol-Petroläther oder Aceton-Wasser umkristallisiert, wieder die gleiche Polymorphie wie das ursprüngliche Produkt.

Die erstarrte Schmelze wurde, ohne nochmals umkristallisiert zu werden, zur Analyse gegeben. Die Werte stimmen mit denen der umkristallisierten Verbindung überein.

$C_{37}H_{24}O_3$ (516,6)

Ber.:	C	86,03	H	4,69	
Gef.:		86,10		4, 94	(umkrist. Produkt).
Gef.:		85,94		4,65	(geschmolzenes Produkt).

5) Reaktion v. 9,9'-Phenanthroin mit Acetylchlorid und Acetanhydrid.

---

a) Topochem. Reaktion: 0,5 g fein gepulvertes IX_a wurden mit einem Überschuß an Acetylchlorid versetzt. Es trat Erwärmung auf ca. 35° ein und die Reaktionsmischung schäumte unt HCl-Entwicklung etwas auf. Der Ansatz wurde, mit einem $CaCl_2$-Röhrchen verschlossen, über Nacht bei Z.T. stehen gelassen. Zur Hydrolyse des überschüssigen Acetylchlorids wurde das Reaktionsgemisch mit einer gesättigten $NaHCO_3$-Lösung versetzt. Die ausgefallene, feste Verbindung wurde aus Benzol-Petroläther, besser noch aus Aceton-Wasser umkristallisiert. Sie fiel in Form stumpfer Kristalle vom Fp. 233-35° an. Ausbeute: 0,45 (82 % d. Th.). Für Mono-acetylderivat IX_c:

$C_{32}H_{22}O_3$ (454,5)

Ber.:	C	84,56	H	4,87
Gef.:		84,46		4,93

b) Reaktion in Pyridin: 1,0 g IX wurden in 14 ml Pyridin mit 2 g Acetanhydrid vermischt und eine Stunde geschüttelt. Man ließ 3 Tage bei Raumtemperatur stehen, filtrierte von einer ganz geringen Menge Phenanthril ab (Schmp. und Misch-Schmp. 283°), dampfte im Vakuum zur Trockene und kristallisierte aus Aceton-Wasser um.

Fp. und Mischschmelzpunkt mit der nach 5_a gewonnenen Verbindung 233-34°.

6) Reaktion mit Formamid.

0,5 g IX_a wurden 2 Stunden lang mit 15 ml Formamid zum Sieden erhitzt. Nach ca. 45 Min. fielen in der ursprünglich klaren Lösung die ersten Kristalle aus. Nach 2-stündiger Erhitzungsdauer wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt. Dabei fiel neben der org. Substanz ein in Wasser lösliches Salz, vermutlich Ammoniumformiat, aus. Die Rohausbeute an ersterer betrug 0,4 g. Die Verbindung wurde aus Butanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Kurze, nadelförmige Kristalle vom Fp. 247, 5-248°. Die Verbindung fluoresziert im Tageslicht schwach, im UV-Licht intensiv gelb-grün.
Der N-Analysenwert stimmt nicht auf das 4,5-Di (phenanthryl-9)-imidazol, dagegen auf das 4,5-Di-(phenanthryl-9)-oxazol.

Ber.:	C	88,60	H	4,72	N	6,66	Imidazol $C_{31}H_{20}N_2$ (425,50)
Ber.:		88,33		4,55		3,32	Oxazol $C_{31}H_{19}NO$ (421,50)
Gef.:		88,40		4,75		3,11	

7) Hydrolyse des Mono-benzoyl-9,9'-phenanthroins IX_b.

0,1 g der Verbindung IX_b wurden in 7 ml 85 %-igem Aceton mit 0,2 g NaOH (= 1 ml einer 2 %-igen Natronlauge) eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Sofort nach Zugabe der Lauge färbte sich der Kolbeninhalt gelb und dann braun. Die Färbung dürfte auf der Bildung des Di-natriumsalzes der Endiolform beruhen. Im Kolben schied sich nur eine geringe Menge einer gelben Verbindung vom Aussehen des Phenanthrils aus. Beim Filtrieren (Luftzutritt!) der Lösung schied sich diese Verbindung in größerer Menge ab.

Die Fällung konnte durch Schütteln des offenen Kölbchens an der Luft in kurzer Zeit vervollständigt werden. Die gelben Kristalle wurden durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als 9,9'-Phenanthril erkannt.
Im Filtrat konnte nach Einengen der Lösung und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure geringe Mengen einer Säure vom Fp. 249-250° isoliert werden.

7a) Versuch zur Benzilsäureumlagerung des 9,9'-Phenanthrils.

0,2 g festes Na-äthylat und 0,3 g Phenanthril wurden in 15 ml Pyridin zusammen erwärmt. Nachdem klare Lösung eingetreten war, wurde solange Wasser zugegeben, bis die erste Trübung auftrat. Dann wurde wieder erhitzt, bis die Lösung klar war. Dieser Vorgang wurde noch 4-5 mal wiederholt. Beim Abkühlen fiel dann ein amorpher, flockiger Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wurde nicht weiter untersucht. Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates mit Essigsäure auf p_H 4-5 fiel ein feinkristalliner Niederschlag aus. Mehrmals aus wässrigem Äthanol umkristallisiert, hatten die Kristalle Fp. 249-251°.
Es trat im Gemisch mit Phenanthren-9-carbonsäure und mit der unter 7) isolierten Säure keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. An Stelle der Benzilsäureumlagerung war also Benzilspaltung eingetreten.

8) Quantitative Bestimmung des 9,9'-Phenanthroin-Endiols.

Die Versuche wurden unter praktisch O_2-freiem Stickstoff ausgeführt, der aus Bomben-N_2 (ca. 0,6 % O_2-Gehalt) durch Leiten über auf ca. 450° erhitzte Kupferstückchen auf einen O_2-Gehalt von unter 10^{-4} % gebracht war.
Die Versuchsanordnung ist aus Figur 1 zu ersehen.
Als Titrationsgefäß diente ein weithalsiger Erlenmeyer-Kolben von 100 ml Inhalt mit Magnetrührer. Der Kolben

trug einen 3-fach durchbohrten Stopfen, durch dessen Bohrungen das N_2-Einleutungsrohr, ein kleiner Tropftrichter und die Mikrobürette geführt waren. Das Gefäß wurde jeweils mit 5 ml 5 %-iger Natriumäthylat-Lösung beschickt, worauf man 5 Min. lang einen kräftigen Strom des hochgereichigten N_2 dicht über der Oberfläche der Äthylat-Lösung einleitete der duch den geöffneten Hahn des Tropftrichters entwich. Dann wurde in den Tropftrichter eine genau gewogene Menge IX_a (5-10 mg), gelöst in 1-2 ml reinstem Dimethylformamid eingefüllt, durch die der durch den Tropftrichter entweichende N_2 hindurchperlte. Nach 2 Min. öffnete man den zweiten Hahn an dem Zweiwegestück, wodurch bewirkt wurde, daß der Inhalt des Tropftrichters in das Reaktionsgefäß einfloß. Man spülte mit reinstem, luftfreiem Dimethylformamid nach und titrierte dann unter weiterem N_2-Durchleiten mit einer gegen Ascorbinsäure eingestellten TR-Lösung.

Bei Versuch 1 wurde die braune Endiolat-Lösung bereits 30 sec. nach Beendigung des Eintragens mit üblicher (blauer) TR-Lösung titriert, um den Endiolat-Gehalt festzustellen. Bei Versuch 2 wurde vor der Titration 3 Min. gewartet. Die Übereinstimmung der gef. Werte (s. Tab. 1) zeigt, daß der benutzte N_2 den Reinheits-Anforderungen genügte, d.h., daß während dieser Zeit keine Oxydation des Endiolats eingetreten war.

Bei den Versuchen 3-15 wurden 30 Sek. nach Herstellung der Endiolat-Lösung durch den Tropftrichter 8 ml 50 %-ige, mit reinstem Stickstoff durchspülter Essigsäure zugegeben und die sofort farblos gewordene Lösung ohne Berücksichtigung der dabei erfolgten Erwärmung nach den unter der Spalte "Zeit" angegebenen Zeiten mit schwach essigsaurer (roter) TR-Lösung titriert. Die gute Übereinstimmung der bei den Versuchen 3-7 gefundenen Endiol-Gehalte erweist die Zuverlässigkeit der Methode. Bei den Versuchen 8-15 wurden, abhängig von der "Wartezeit", rasch abfallende Endiol-Gehalte gefunden.

Bei Versuch 15 (60 Min. "Wartezeit") konnte das aus dem Endiol X_a durch Ketolisierung gebildete IX_a isoliert und dann durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden.

Tabelle 1.

9,9'-Phenanthroin: MG 412,5 — TR-Lösung: $0{,}86 \cdot 10^{-3}$ n

Vers.	Einw. mg.	Einw. $M \cdot 10^{-5}$	Zeit	Verbr. ml	Verbr. $M \cdot 10^{-5}$	Endiol % gef.	Bermerk.
1	10,9	2,64	3''	21,0	1,84	68,5	alkal.
2	10,4	2,52	3'	20,4	1,755	69,0	alkal.
3	7,4	1,79	10-15'	8,6	0,74	41,3	
4	12,8	3,10	"	15,1	1,30	42,0	
5	11,0	2,66	"	13,0	1,12	42,0	
6	10,5	2,54	"	12,3	1,06	41,5	
7	5,6	1,36	"	6,5	0,56	41,8	
8	11,4	2,76	30''	11,7	1,01	36,4	
9	12,7	3,08	60''	11,6	1,00	32,4	
10	7,7	1,87	2'	4,4	0,378	20,2	
11	14,3	3,47	3'	7,4	0,635	18,4	
12	12,6	3,05	6'	5,3	0,455	14,9	
13	15,5	3,76	10'	3,2	0,275	7,3	
14	15,1	3,66	15'	2,2	0,189	5,2	
15	15,0	Es wurde nach 60 Min. nur noch eine Spur TR-Lösung verbraucht.					

9) Versuch zur "Diazospaltung" von 9,9'-Phenanthroin-Endiol X_a.

Es wurden 2 g fein gepulvertes IX_a in 100 ml Aceton suspendiert und heftig gerührt. Durch die Lösung wurde 15 Min. lang ein mäßig starker Strom reinsten Stickstoffes geleitet. Nachdem alle Luft aus der Lösung ausgetrieben war, wurde der Stickstoff unmittelbar über die Oberfläche der Lösung geleitet. Dann wurden 10 ml einer, ebenfalls mit N_2 durchspülten 5 %-igen Na-äthylat- zugetropft. Etwa 30 Sek. nach der Bildung der roten Endiolatlösung gab man 7 ml einer 50 %-igen Essigsäure zu und sofort darnach 0,5 g (geringer Überschuß) p-Cl-Benzoldiazonium-sulfat in 3 ml H_2O. Es trat keine Gasentwicklung auf. Nach ca. 5 Min. fiel ein krist. gelber Niederschlag aus. Die Kristalle erwiesen sich durch ihren Fp. 281° und durch Mischschmelzpunkt als 9,9'-Phenanthril.
Ausbeute: 0,4 g, d.s. ca. 20 % des eingesetzten IX_a.
Im Filtrat wurde das Aceton im Vakuum entfernt, der rotbraune, harzige Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung 3 mal mit je 8 ml einer 5 %-igen NaOH extrahiert. In den vereinigten alkalischen Extrakten fiel beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure die erwartete Phenanthren-9-carbonsäure nicht aus.
In der ursprünglich klaren ätherischen Lösung schied sich im Laufe einer Stunde ein farbloser Niederschlag ab. Aus Benzol-Petroläther umkristallisiert zeigten die Kristalle Zersetzung unter Gasentwicklung von 176° an und waren bei 184° durchgeschmolzen. Nach dreimaligen Umkristallisieren enthielt die Substanz noch Halogen. Die Analysenwerte stimmen nicht für das p-Cl-Phenylhydrazid der Phenanthrencaronsäure, dagegen mit Ausnahme des N-Wertes recht gut für das p-Cl-Phenylhydrazon des Phenanthroins.

Für Letzteres:

$C_{36}H_{25}N_2OCl$ (436,7)

Ber.:	C	79,20	H	4,52	N 5,02
Gef.:		79,03		4,43	4,40

Es gelang auch nicht, durch Reaktion von IX_a mit p-Cl-Phenylhydrazin in Äthanol (mehrere Stunden bei Siedetemperatur) das entsprechende Hydrazon zu erhalten.

10) Versuche zur Darstellung v. Phenanthren-9-carbonsäure-p-Cl-Phenylhydrazid.

a) In Äthanol: 1,3 g Phenanthren-9-carbons.-methylester und ein Überschuß von p-Cl-Phenylhydrazin (0,8 g) wurden in 30 ml 75 %-igem Äthanol 12 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus, die sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (115-116°) als identisch mit dem Methylester erwiesen.

b) Ohne Solvens: 2 g Methylester wurden mit 1 g p-Cl-Phenylhydrazin gut durchmischt und im Ölbad bei 180° 1 Stunde lang erhitzt. Dabei trat ein unübersichtliche Zersetzungsreaktion ein. Aus der warmen meth. Lösung der Reaktionsmasse fielen beim Abkühlen Kristalle, die nach 3-maligem Umkristallisieren Fp. 115-116° hatten. Auch hier hatte keine Umsetzung stattgefunden.

c) In Pyridin: Auch beim Zusammengeben der beiden Komponenten in Pyridin und anschließendem 3-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad, konnte beim Aufarbeiten nur der Methylester der Phenanthren-9-carbonsäure isoliert werden.

11) Reaktionen der Endiolat-Anionen mit Acylchloriden.

a) IX_b aus IX_a und Kaliumäthylat: 0,5 g IX_a wurden unter reinstem Stickstoff durch Erwärmen in 25 ml abs. Benzol gelöst. Nach dem Abkühlen wurde eine von N_2 durchspülte Lösung von 0,1 g Kalium in 5 ml Abs. Äthanol und 25 ml abs. Benzol tropfenweise zu der benzolischen Lösung von IX gegeben. Die Lösung wurde sofort blutrot. Es konnte aber keine Abscheidung einer festen Verbindung beobachtet werden.
Dann wurden auf einmal 0,32 g frisch dest. Benzoylchlorid zugegeben. Erst bei schwachem Erwärmen trat schlagartig Entfärbung der roten Lösung nach Gelb ein. Die benzolische Lösung wurde zur Entfernung des ausgefallenen KCl mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Ausbeute: 0,5 g (ca. 83 % d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther oder aus Aceton Wasser hatte die Verbindung Fp. 212-213°. (Vorher Schmelzen b. 150-160° und Wiedererstarren bei 170°). Der Mischschmelzpunkt mit der aus IX_a in Pyridin hergestellten Mono-benzoylverbindung IX_b ergab keine Depression.

b) Mit Acetylchlorid: Unter denselben Versuchsbedingungen wie unter a) wurde die rote Endiolat-Lösung mit Acetylchlorid zur Reaktion gebracht. Es trat zwar auch hier sofort Entfärbung der Lösung ein, doch konnte aus dem nach Abdampfen des Benzols verbleibenden Rückstand keine definierte Verbindung gewonnen werden.

c) X_b aus XI und Kalium mit Benzoylchlorid: 0,5 g 9,9'-Phenanthril wurden in 30 ml abs. Toluol unter reinstem Stickstoff teilweise gelöst. Dann wurden 0,1 g unter abs. Toluol in kleine Stücke geschnittenes Kalium

(ca. 2,2 Moll.) in der Siedehitze nach und nach zugegeben. Die Lösung wurde nach kurzer Zeit grün-schwarz. Nach einer Stunde war alles Phenanthril in Lösung gegangen und am Flüssigkeitsrand schied sich eine grünschwarze, krist. Substanz aus. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um die Molekülverbindung aus dem Dikaliumsalz des Endiols und 1 Mol. Phenanthril. Es wurde dann noch eine Stde. weiter erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurden auf einmal 0,35 g frisch dest. Benzoylchlorid zugegeben. Dabei entfärbte sich das Gemisch sofort und es schieden sich gelbliche Kristalle aus. Es wurden insgesamt 0,235 g der gelbl. Verbindung, die sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als 9,9'-Phenanthril auswies, isoliert. (47 % der zur Reaktion gebrachten Menge).
Im Filtrat wurde das Toluol entfernt und der verbliebene, noch etwas harzige, gelbliche Rückstand aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Beim Anreiben fielen farblose Kristallnadeln vom Fp. 237-239° aus.
Ausbeute: 0,2 g (ca. 30 d. Th.).
Im Gemisch mit IX_b trat Erniedrigung des Schmelzpunktes um ca. 30° ein. Die Analyse ergab, daß es sich um das Dibenzoylderivat X_b handelte.
Für X_b :

$C_{44}H_{28}O_4$ (620,7)

Ber.:	C	85,15	H	4,54
Gef.:		85,00		4,65

12) Darstellung von X_c nach BARNES.

0,5 g 9,9'-Phenanthroin wurden in 7 ml Acetanhyrid mit 0,6 g frisch geschmolzenem Natrium-acetat 4 Stdn. lang zu kräftigem Sieden erhitzt. Dann wurde mit kalten Wasser verdünnt. Der kristalline Niederschlag wurde aus Aceton-Wasser mehrmals umkristallisiert. Dabei fiel zuerst ein feinkristalliner Niederschlag aus und dann

erst eine andere Verbindung in großen, vollkommen farblosen Kristallen. Auf diese Weise konnte durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation die zweite Verbindung in ziemlich reiner Form erhalten werden. Zuletzt wurden einige besonders große Kristalle davon mechanisch ausgelesen. Von 150° an wurde die Verbindung weich, war bei 170° an vollkommen durchgeschmolzen; sie wurde bei dieser Temperatur auch wieder fest, um bei 212-213° endgültig zu schmelzen. Diese Kristalle wurden bei 170° in einem Probeglas geschmolzen und solange bei dieser Temperatur belassen, bis die Schmelze wieder vollkommen fest geworden war.
Zur Analyse wurde die geschmolzene Substanz mehrmals aus trockenem Benzol-Petroläther umkristallisiert und hatte zuletzt Fp. 220-220,5°.

Vor der Schmelze: Für $X_c + 1H_2O$.

$C_{34}H_{26}O_5$ (514,58)

Ber.:	C	79,40	H	5,10
Gef.:		80,00		5,31

Nach der Schmelze: Für X_c.

$C_{34}H_{24}O_4$ (496,56)

Ber.:	C	82,05	H	4,88
Gef.:		81,70		5,04

Verseifen der Verbindung X_c: 0,2 g von X_c wurden bei Raumtemperatur 2 Tage lang mit 4 ml 5 %-iger Na-methylatlösung stehen gelassen. Die Lösung wurde sofort gelb. Nach 2 Tagen hatten sich etwa 0,15 g einer in fast farblosen Nädelchen kristallisierenden Verbindung vom Fp. 278° abgeschieden, die sich durch Mischschmelzpunkt als 9,9'-Phenanthril erwies.

II. Versuche zur Synthesedes 9,9'-Anthracoins.

1) Reaktionen des Antracen-9-aldehyds unter der Einwirkung von KCN.

a) Mit katalytischen Mengen KCN: 10,3 g Anthracen-9-aldehyd (5.10^{-2} Moll.) (hergestellt nach L.F. FIESER u. Mitarb., Org. Synth. 20, 11) wurden mit 0,33 g KCN (5.10^{-3} Moll.) in 100 ml 75 %-igem Äthanol 12 Tage lang zum Sieden erhitzt. Durch Entnahme von Proben während des ersten Tages überzeugte man sich davon, daß in dieser Zeit noch keine merkliche Dimerisierung stattgefunden hatte. Nach 12-tägiger Reaktionsdauer war die Reaktionslösung rotbraun geworden.
Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurden dann 6,3 g blättrige, glänzende orangegelbe Kristalle isoliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol hatte die Verbindung Fp. 108-110°, d.h. sie schmolz 6° höher als reiner Anthracen-9-aldehyd. Durch öfteres Umkristallisieren wurde der Schmelzpunkt der Verbindung auf 113-114° gebracht. Die Verbindung fiel aus Cyclohexan in orange-roten, blättrigen Kristallen aus.
Ließ man sie zur Reinigung über ein mit Al_2O_3 gefülltes Chromatographierohr laufen, so war das Eluat - es wurde mit Essigester eluiert - rein gelb. Nach Abdampfen des Essigesters und Kristallisation aus Äthanol erhielt man gelbe Kristalle, die bei 104-105° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem als Ausgangsstoff verwendeten Antracen-9-aldehyd zeigte keine Depression.
Neben Anthracen-9-aldehyd konnte beim Chromatographieren keine weitere Verbindung isoliert werden.
Zur weiteren Charakterisierung der zuerst erhaltenen Verbindung vom Fp. 113-114° wurde aus ihr ein Phenylhydrazon dargestellt: 1 g der Verbindung wurde mit

0,8 g Phenylhydrazin und 2 Tropfen Eisessig in 20 ml 95 %-igem Äthanol 15 Min. lang zum Sieden erhitzt. Es wurden 1,4 g einer in orangefarbenen Blättchen kristallisierenden Verbindung vom Fp. 205-207° (Zers.) isoliert.
1 g Anthracen-9-aldehyd gab unter denselben Bedingungen 1,35 g des Phenylhydrazons vom Fp. 205-207° (Zers.).
Das Gemisch der beiden Verbindungen schmolz ebenfalls bei 205-207°. Die Verbindung vom Fp. 113-114° scheint demnach eine bisher nicht beobachtete polymorphe bzw. stereomere Form des Anthracen-9-aldehyds zu sein.

b) Mit molaren Mengen KCN: 20,6 g Anthracen-9-aldehyd (10^{-1} Mol.) wurden in 180 ml 95%-igem Äthanol suspendiert. Zu der Suspension wurden 7,2 g KCN ($1{,}1 \cdot 10^{-1}$ Mol.) in 20 ml Wasser gegeben. Beim Erhitzen färbte sich die Lösung in dem Masse, wie der Aldehyd in Lösung ging, tiefbraun. Um den Fortgang der Reaktion zu beobachten, wurden zu verschiedenen Zeiten kleine Proben aus der Lösung entnommen (1-2 ml) mit verdünnter Essigsäure angesäuert und der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Kristalle festgestellt:

Nach 30'	Fp. 98 - 101°	Hier lag noch fast reiner Aldehyd vor.
" 60'	Fp. 95 - 120°	Substanzgemisch
" 3 Stdn.	Fp. 93 - 118°	

Außerdem wurde Reduktionsfähigkeit der braunen Lösung gegen TR-Lösung beobachtet. Nach 8 - 10 Stdn. begann eine orangegelbe Verbindung vom Flüssigkeitsrand her auszukristallisieren. Durch portionsweise Zugabe von insgesamt 50 ml Wasser konnte die Niederschlagsmenge erhöht werden. Nach 48 Stdn. wurde die Reaktion durch Zugabe von 20 ml Eisessig beendet. Die Ausbeute an der in orange-gelben Nadeln kristallisierenden Verbindung betrug 10,3 g.
Aus Benzol, Eisessig oder Propanol mehrmals umkristallisiert hatte sie den Fp. 161-163° (Subl.).
Der Lassaigne-Test war positiv und die Analysenwerte er-

gaben, daß die Verbindung nur C, H und N und keinen Sauerstoff enthielt. Aus den Analysenwerten ließ sich sowohl die Summenformel $C_{16}H_{11}N$ wie auch $C_{17}H_{11}N$ errechnen.
Die unten aufgeführten verschiedenen Werte stammen aus Versuchen, die zu verschiedenen Zeiten durchgeführt worden waren.

Ber.:	C 88,42	H 5,11	N 6,45	Für $C_{16}H_{11}N$	(217,28)
Ber.:	89,02	4,83	6,11	Für $C_{17}H_{11}N$	(229,29)
Gef.:	88,65	4,80	5,96	(Summe: 99,41 %)	
	88,71	4, 68			
	88,80	4,88	6,26	(Summe: 99,94 %)	

Das cyanalkalische, noch braune Filtrat wurde in 1 Liter 3 n HCl gegossen. Dabei bildeten sich zuerst gelbe Flokken, die aber bald zu einem gelb-braunen Harz zusammenflossen. Dieses Harz war nach 3 Tagen zu einem Kristallgemisch erstarrt.
8 g dieses mit Wasser gut gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Gemisches wurden in Benzol gelöst und 3 mal mit je 20 ml einer 10 %-igen NaOH-Lösung extrahiert. Die vereinigten gelben alkalischen Extrakte wurden klar filtriert und in der Hitze mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Es fiel eine intensiv gelbe Substanz aus, die nach mehrmaligem Lösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit Säure und zuletzt Umkristallisieren aus Eisessig den Fp. 280-282° (Subl.) hatte.
Analysenwerte:

C 77,30 H 3,92 O 18,77 (Diff.)

Daraus errechnet sich für diese Säure die Summenformel $C_{16,5}H_{11,5}O_3$ oder doch wahrscheinlicher $C_{33}H_{23}O_6$.
Wegen der zu geringen Substanzmenge konnte die Konstitution dieser Säure bis jetzt nicht aufgeklärt werden.

Der in Alkali unlösliche Anteil des Filtrates konnte bis jetzt nicht in kristalliner Form erhalten werden. Um einen Hinweis auf vielleicht vorhandenes Anthracoin, auf dessen Endiol-Form oder auf Anthracil zu bekommen, wurde das Produkt in Äthanol gelöst, die alkoholische Lösung in 4 gleiche Volumina unterteilt und damit folgende Handversuche durchgeführt:

Die erste Probe wurde mit 5 %-iger Na-methylatlösung alkalisch gemacht. Dabei war keine Farbverteifung zu bemerken, es hatte also auch keine Endiolatbildung stattgefunden. 1 Tropfen einer n/100 TR-Lösung hinterließ eine bleibende Blaufärbung.

Die zweite Probe der alkalischen Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert. Auch hier fand keine Reduktion der TR-Lösung statt.

Mit überschüssigem Hydrazinhydrat und 2 Tropfen Eisessig fand auch bei erhöhter Temperatur keine Bildung einer kristallinen Verbindung statt. Ebensowenig konnte mit Phenylhydrazin unter gleichen Bedingungen ein kristallines Derivat erhalten werden.

2) Oxydation der Verbindung $C_{16(17)}H_{11}N$.

a) Mit Salpetersäure: 0,5 g der Verbindung wurden in einem 50 ml-Kölbchen mit 30 ml halbkonz. Salpetersäure 3 Stdn. lang auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dabei schmolz sie zuerst zu einem rotbraunen Harz zusammen, das sich im Laufe der Reaktionszeit in lange, ganz schwach gelbe Nadeln umwandelte. Es wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und filtriert. Ausbeute: 0,38 g einer schwach gelben Verbindung, die nach Umkristallisieren aus Benzol Fp. 283° hatte. Der Mischschmelzpunkt mit 9,10-Anthrachinon zeigte keine Depression.

b) Nach M. WEISS und M. APPEL (16): 2 g der Verbindung wurden in 20 ml 80 %-iger Essigsäure mit 0,6 g NH_4NO_3 und einer Spur Kupferacetat 3 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. In der Nähe der Siedetemperatur fand lebhafte Gasentwicklung und Bildung nitroser Gase statt. Die Reaktionslösung wurde rot. Nach einer Stunde fiel ein gelber, körniger Niederschlag aus. Nach Filtration und Trocknen über KOH resultierten 0,5 g einer Verbindung, die aus Eisessig umkristallisiert Fp. 285° hatte. Im Gemisch mit 9,10-Anthrachinon ergab sich keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Im Filtrat konnten nur die Kristalle der Ausgangsverbindung isoliert werden.

c) Mit Luft: 1 g der Verbindung wurde in der Hitze in 50 ml Äthanol gelöst. Zu der Lösung wurden 1 ml einer 1 %-igen NaOH-Lösung und 5 - 6 Tropfen einer 2 %-igen $FeCl_3$-Lösung gegeben. Durch diese Lösung wurde bei Siedetemperatur 4 Stdn. lang ein mäßig starker Luftstrom geleitet. Nach dem Abkühlen konnte aus der Lösung nur die Ausgangsverbindung isoliert werden.

d) Mit Fehling'scher Lösung: Bei einem Versuch, 1 g der rohen, nicht umkristallisierten Verbindung zu oxydieren, konnte, bei einem nur ganz geringen Verbrauch von Fehling'scher Lösung, lediglich die Ausgangsverbindung vom Fp. 161-163° isoliert werden.

e) Mit SeO_2: Beim Erhitzen von 1 g der Verbindung mit SeO_2 in Dioxan wurde nur eine ganz geringe Selen-Abscheidung beobachtet. 0,85 g der Ausgangsverbindung wurden nach 3-stündiger Reaktionszeit unverändert wiedergewonnen.

3) Reduktion der Verbindung $C_{16(17)}H_{11}N$.

a) Mit $LiAlH_4$: Zu einer Lösung von 0,25 g $LiAlH_4$ in 70 ml abs. Äther wurden 1,5 g der Verbindung in kleinen Portionen zugegeben. Unter Aufhellung der gelben Lösung fand Reduktion statt. Nach zweistündigem Stehen in Eiswasser schien die Reaktion beendet. Bei Aufarbeiten mit Hilfe der verschiedensten Lösungsmitteln konnten nur flockige, nicht kristallisierende Anteile erhalten werden

b) Mit $SnCl_2$: 0,5 g der Verbindung wurden mit 2 g $SnCl_2$ und 10 ml 8n Salzsäure in 15 ml Äthanol bei Raumtemperatur 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde mit H_2O verdünnte, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt erwies sich das Produkt als Ausgangsmaterial. Auch bei 3-stündigem Erhitzen desselben Ansatzes fand keine Reduktion statt.

c) Mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilauge: 3 g der Verbindung vom Fp. 161-163° wurden in 90 ml 95 %-igem Äthanol mit 25 ml einer 45 %-igen KOH und 4,5 Zinkstaub versetzt und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde beim Erwärmen blutrot. Nach 7-stündiger Reaktionszeit wurde der Ansatz in 400 ml 3n Salzsäure gegossen, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol konnten 2 definierte Verbindungen isoliert werden:
1.) 1,6 g einer Verbindung, die in Äthanol und Methanol leicht löslich war und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig den Fp. 204-206° hatte. Aus den Analysenwerten errechnete sich die Summenformel $C_{15}H_{12}O_2$. Durch ihre Löslichkeit in Alkali erwies sich die Verbindung als Säure. Die Verbindung wurde als die von W. SCHLENK (31)

auf anderem Wege erhaltene 9, 10-Dihydroanthracen-carbonsäure (9) erkannt.

$C_{15}H_{12}O_2$ (224,25)

Ber.:	C	80,03	H	5,36
Gef.:		80,10		5,50

Identifiziert wurde die Säure ferner durch ihren ebenfalls bereits beschriebenen Methylester vom Fp. 97-98°. Der Ester wurde von mir einmal durch Einwirkung von Diazomethan auf die Säure und zum anderen durch einstündiges Kochen der Säure mit überschüssigem Methanol und etwas H_2SO_4 in guter Ausbeute erhalten.

2. 0,4 g einer in Äthanol schwer löslichen Verbindung, die mehrmals aus Äthanol umkristallisiert, bei 212-213° schmolz. Der größte Teil der Verbindung sublimierte vor dem Schmelzpunkt. Die durch Sublimation nochmals gereinigte Verbindung zeigte im Gemisch mit Anthracen keine Schmelzpunkterniedrigung.

d) Mit Zinkstaub in Eisessig: 3 g der Verbindung wurden mit 4,5 g Zinkstaub in 40 ml Eisessig 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Ansatz in 100 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene gelbe Niederschlag erwies sich nach dem Umkristallisieren als Ausgangsverbindung.

4) Versuche zur Hydrolyse der Verbindung $C_{16(17)}H_{11}N$.

Es wurden 1 g der Verbindung mit 30 ml 70 %-iger Schwefelsäure unter Zusatz von 10 ml Äthanol als Lösungsvermittler 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Substanz veränderte sich nicht. Es konnte nach Filtrieren, Trocknen und Umkristallisieren aus Äthanol 0,8 g der Ausgangsverbindung isoliert und identifiziert werden.

1 g der Substanz wurde in 150 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig, Wasser und konz. Schwefelsäure

2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dabei verharzte sie sehr schnell. Die harzigen Anteile wurden nach Verdünnen mit viel Wasser in Äther aufgenommen. Nach den üblichen Aufarbeitungsverfahren ließ sich keine kristalline Verbindung isolieren.

1 g der Verbindung wurde 15 Stdn. lang mit 50 ml einer 20 %-igen NaOH, denen 15 ml 95 %-iges Äthanol zugesetzt worden waren, bei Siedetemperatur behandelt. Es fand auch hier keine Einwirkung auf die Verbindung statt.

5) Einwirkung von Acetylierungsmittel auf $C_{16(17)}H_{11}N$.

a) Topochemisch: 1 g der festen Verbindung wurde in verschlossenem Rohr 2 Tage der Einwirkung von 0,7 g Acetylchlorid unterworfen. Nach den üblichen Aufarbeitungsmethoden (Behandeln mit $NaHCO_3$, Filtrieren und Trocknen) konnte nur wieder die Ausgangsverbindung isoliert werden.

b) In Pyridin: 0,5 g der Substanz wurden in 5 ml Pyridin gelöst und mit einem Überschuß Acetanhydrid auf dem siedenden Wasserbad 1 Stde. lang behandelt. Nach Entfernen des Pyridins wurden 0,35 g der Ausgangsverbindung isoliert und durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

6) Unterbrochene Reaktion des Anthracen-9-aldehyds mit KCN.

5 g Anthracen-9-aldehyd ($2{,}5.10^{-2}$ Mol.) wurden in 50 ml 95 %-igem Äthanol suspendiert und dann mit 1,7 g KCN ($2{,}6.10^{-2}$ Mol.) in 5 ml Wasser versetzt. Beim Erwärmen wurde die Lösung tiefbraun. Der Aldehyd löste sich im Laufe von 10 Min.. Sobald alles in Lösung gegangen war, wurde mit 50 ml 50 %-iger Essigsäure angsäuert. Nach Beendigung des anfänglichen Schäumens wurde die Lösung in 2 Liter Wasser filtriert. (Diese Operation wurde wegen der entweichenden Blausäure selbstverständlich in einem

gutziehenden Abzug durchgeführt). Neben orange-gelben Öltröpfchen fielen aus der stark verdünnten Lösung glänzende, gelbe Kristalle aus. Nachdem davon abgetrennt worden war, wurde das mittlerweile erstarrte Öl wieder in Äthanol aufgenommen, worauf durch Zugabe von viel Wasser ein kristallines Produkt ausfiel. Insgesamt wurden davon 3,7 g (ca. 70 % d. Th.) isoliert. Das Produkt schmolz bei 128-135°. Daß dieses Rohprodukt noch unveränderten Aldehyd enthielt, ließ sich durch Bildung und Identifizierung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons leicht nachweisen.
Durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure gewann ich das aldehydfreie Reaktionsprodukt in fast farblosen Blättchen von Fp. 157-158° (Zers.). Der Lassaigne-Test war positiv.
Für das Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrin: $C_{16}H_{11}NO$ (233,26)

Ber.:	C	82,38	H	4,83	N 6,86
Gef.:		82,22		4,83	6,25

7) Chemisches Verhalten und "direkte Synthese" des Anthracen-9-aldehydcyanhydrins.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Cyanhydrins tritt Gelbfärbung ein und es macht sich der Geruch nach HCN bemerkbar.
Versuch: 0,1 g des Cyanhydrins wurden in 20 ml Äthanol kalt gelöst, und anschließend in einem Kölbchen erwärmt. Die sich bildende Blausäure wurde in eine 2 %-ige NaOH-Lösung destilliert und dort durch die Bildung von Berlinerblau nachgewiesen. Die alkoholische Lösung wurde auf 4-5 ml eingeengt. Die ausgefallenen Kristalle konnten als Anthracen-9-aldehyd identifiziert werden.
Zersetzung des Cyanhydrins in Aldehyd und CN-Ion tritt auch ein, wenn man eine Lösung des Cyanhydrins mit einer Spur Natronlauge versetzt. Dabei tritt sofort nach Zugabe der Lauge eine tiefbraune Farbe auf, die aber sehr

rasch wieder verschwindet. In essigsaure Lösung ist das Cyanhydrin gegen Erwärmen ziemlich beständig.

"Direkte Synthese".

a) Aus Aldehyd und hochkonzentrierter Blausäure: Die Blausäure wurde in einer Apparatur, ähnlich der, die zur Entwicklung von gasförmiger HCl aus konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure dient, hergestellt. Ein 1-Liter-Rundkolben war mit überschüssiger 70 %-iger Schwefelsäure gefüllt. Durch eine Kapillare wurde eine 40 %-ige KCN-Lösung zutropfen gelassen. Wichtig ist, daß die Kapillare bis fast zum Boden des Rundkolbens reicht und daß sie ganz gefüllt ist. Nur dann ist eine störungsfreie Zugabe der KCN-Lösung und gleichmäßiges Destillieren der Blausäure gewährleistet. Die freigesetzte Blausäure, $K_p 27^\circ$, wurde in einem gut gekühlten Liebigkühler kondensiert und in einer eisgekühlten Vorlage gesammelt. Die so hergestellte Blausäure ist zwar nicht wasserfrei, genügt aber den Anforderungen.

30 g Anthracen-9-aldehyd wurden mit 40 ml hochkonzentrierter Blausäure, der noch etwa 5 % Pyridin als basischer Katalysator zugesetzt worden waren, angeteigt. Nach etwa 20 Min. kam die Reaktion unter Erwärmung des Reaktionsgefäßes und Sieden der überschüssigen Blausäure heftig in Gang. Die wegdampfende Blausäure wurde mittels einer Trichterglocke über 30 %-iger NaOH abgefangen.

Nach einstündiger Reaktionszeit waren die intensiv gelben Nadeln des Anthracen-9-aldehyds verschwunden; im Reaktionsgefäß befanden sich jetzt schwach gelbgrüne, blättchenförmige Kristalle. Bevor die Kristalle isoliert wurden, wurde die überschüssige Blausäure durch Abdestillieren in 30 %-ige NaOH vernichtet. Zur Entfernung des Pyridins wurde die Substanz 2 Tage über konz. Schwefelsäure in Vakuumexsiccator getrocknet.

Ausbeute: 34 g = quantitative Ausbeute. Fp. des Rohproduktes: 154-156°;

Nach mehrmaligem Umkristallisieren: Fp. 161-63°.

Der Mischschmelzpunkt mit der durch Reaktion von Anthracen-9-aldehyd unter Einwirkung von KCN erhaltenen Verbindung vom Fp. 157-159° lag ebenfalls bei 157-159°. Damit war der Beweis für die Identität beider Produkte erbracht.

Zur Reinigung des Cyanhydrins löste man 2 g der Verbindung in 100 ml Benzol. Nachdem klare Lösung eingetreten war, wurden unter Umschütteln 70 ml siedend heißes Cyclohexan zugegeben. Nach 2 Tagen wurden 1,95 g, d.s. 97 % d, eingesetzten Verbindung isoliert.
Fp. 161-163°.

b) Mit "nascierender Blausäure": 2,1 g Anthracen-9-aldehyd wurden in 40 ml Benzol gelöst. Dann wurden 5,3 g NH_4Cl, (10^{-1} Mol.) gelöst in 50 ml Wasser und 6,6 g KCN (10^{-1} Mol.) gelöst in 40 ml Wasser zugegeben. Es trat schwache Gasentwicklung auf. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die benzolische Schicht von der mittlerweile braun gewordenen wässrigen Schicht getrennt und mit 80 ml Cyclohexan versetzt. Es fielen die charakteristischen Blättchen des Cyanhydrins aus. Ausbeute: 0,4 g = 17 % d. Th.
Nach weiterer Reinigung lag Schmelz- und Mischschmelzpunkt bei 158°.

c) Variante von b): 20 g Anthracen-9-aldehyd wurden in 200 ml hochsiedendem Petroläther (Benzin F) durch Schütteln teilweise gelöst. Dann wurden 10 g festes KCN, 8 g NH_4Cl und insgesamt 10 ml Wasser zugegeben. Der Ansatz wurde in einer Druckflasche 1 Stunde lang geschüttelt. Der stark vermehrte Niederschlag - das gebildete Cyanhydrin ist in Petroläther vollkommen unlöslich - wurde gesammelt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Benzol-Cyclohexan hatte die Verbindung Fp. 160-161°. Ausbeute: 10,5 g = 45 % d. Th.

8) Acylierung des Cyanhydrins.

a) Mit Acetanhydrid: 0,5 g des Cyanhydrins wurden in 5 ml Pyridin bei Raumtemperatur gelöst und mit 0,2 ml Acetanhydrid versetzt. Der Ansatz wurde über Nacht in einem gut verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt. Der zuerst schmierige Rückstand war nach 2 Stunden durchkristallisiert. Ausbeute: 0,31 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan hatte die Verbindung den Fp. 111-112°
Es erwies sich als notwendig, die Verbindung in der Vakuumtrockenpistole scharf zu trocknen, da das Lösungsmittel hartnäckig festgehalten wurde. Daher wohl auch der etwas zu hohe H-Wert.
Für die O-Mono-acetylverbindung $XVII_b$. $C_{18}H_{13}NO_2$ (275,24)

Ber.:	C	78,87	H	4,40	N 5,12
Gef.:		78,60		4,93	4,95

b) Mit Benzoylchlorid: 0,5 g des Cyanhydrins wurden in 5 ml Pyridin gelöst. Dazu wurde unter Umschütteln nach und nach die berechnete Menge frisch destill. Benzoylchlorid gegeben. Der Ansatz wurde 2 Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zuerst schmierige, nach Zusatz von etwas Wasser bald kristallisierende Rückstand wurde mehrmals aus Cyclohexan und zuletzt aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute: 0,4 g reine Verbindung. Fp. 149°
Für O-Mono-benzoylderivat $XVII_c$.

$C_{23}H_{15}NO_2$ (337,4)

Ber.:	C	81,88	H	4,48	N 4,15
Gef.:		81,60		4,48	4,36

9) Versuchte Umsetzungen des Cyanhydrins mit Aldehyden.

a) Mit Anthracen-9-aldehyd: 10 g Aldehyd wurden mit der äquimolekularen Menge Cyanhydrin (11,5 g) in 50 ml Äthanol zum Sieden erhitzt. Im Laufe der ersten Stunde wurden 2 g NaOH in 20 ml Wasser zur Neutralisation der beim Erhitzen des Cyanhydrins freiwerdenden Blausäure zutropfen gelassen. Die Lösung färbte sich rotbraun und nach etwa 10 Stunden begann sich ein gelber Niederschlag abzuscheiden. Nach 24-stündiger Reaktionszeit wurde der Kolbeninhalt gekühlt. Es wurden 14,5 g eines kristallinen Niederschlages isoliert, der sich durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig in Anthracen-9-aldehyd und dieselbe, nur C, H und N enthaltende Verbindung vom Fp. 161-163° trennen ließ, die auch bei der Reaktion des Aldehyds allein mit KCN entstanden war. Aus dem alkalischen Filtrat konnte neben einer geringen Menge derselben Verbindung noch eine größere Menge an Aldehyd isoliert werden.
Der gleiche Versuch wurde mit 5 g Aldehyd und 5,75 g Cyanhydrin bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 4 Wochen durchgeführt. Das Ergebnis war prinzipiell das gleiche. Allerdings betrug die Ausbeute an der Verbindung vom Fp. 161-163° nur 1 g. Daneben konnten 6,5 g reiner Antracen-9-aldehyd wiedergewonnen werden.

b) Mit Pyridin-2-aldehyd: 0,4 g des Cyanhydrins wurden in 6 ml Äthanol mit 0,2 g Pyridin-2-aldehyd 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich sehr bald rot. Beim Abkühlen fielen rote Kristalle aus, die nach 2-maligem Umkristallisieren den Fp. 152-54° hatten und mit α-Pyridoin identisch waren.
Dasselbe Ergebnis hatte ein Versuch, der 6 Tage lang bei Raumtemperatur ablief.

10) Reaktion zw. p-Dimethylaminobenzaldehyd und Anthracen-9-aldehyd nach H. STAUDINGER (33).

6 g Anthracen-9-aldehyd (3.10^{-2} Mol.) und 6 g p-Dimethylaminobenzaldehyd (4.10^{-2} Mol.) wurden in 40 ml Äthanol suspendiert. Dazu wurden 1,3 g KCN (2.10^{-2} Mol.) in 10 ml Wasser gegeben. Der Ansatz wurde 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung tiefrot. Nach 4 Stdn. wurde mit 4 ml Eisessig angesäuert. Es trat sofort Farbumschlag ein. Es wurde dann noch 15 Min. zum Sieden erhitzt, filtriert und die zuerst klare Lösung über Nacht im Eisschrank belassen. Der ausgefallene Niederschlag ließ sich wieder trennen in unveränderten Anthracen-9-aldehyd und in Kristalle vom Fp. 158-161°, die mit der nur C, H und N enthaltenden Verbindung, die sich auch bei der Reaktion von Anthracenaldehyd mit KCN gebildet hatte, identisch waren.
Im Filtrat wurde nach den üblichen Aufarbeitungsmethoden (Extraktion mit $CHCl_3$, Trocknen der chloroform. Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels) fast die gesamte Menge des eingesetzten p-Dimethylaminobenzaldehyds wieder gefunden.
Bei demselben Ansatz wie oben, nur mit geringerer KCN-Menge (0,13 g = 2.10^{-3} Mol.) wurden nach denselben Aufarbeitungsmethoden 5,5 g eines kristallinen Niederschlages isoliert. Der Schmelzp. lag bei 92°. Nach Reinigung über eine mit Al_2O_3 gefüllte Chromatographiesäule hatte die Verbindung den Fp. 103-104°; sie erwies sich als mit Anthracenaldehyd identisch. Die Identität der Verbindung wurde auch durch das Phenylhydrazons vom Fp. 207° sichergestellt. Die nun als Anthracenaldehyd erkannte Substanz reagierte mit Acetanhydrid bei Zusatz katalytischer Mengen konz. Schwefelsäure zu der im folgenden beschriebenen farblosen Verbindung vom Fp. 186-187°.

11) Reaktion des Anthracen-9-aldehyds mit Acetanhydrid.

1 g Anthracen-9-aldehyd wurden mit 1,5 ml Acetanhydrid und ca. 0,05 g konz. Schwefelsäure erwärmt. Bei Zusatz der Schwefelsäure wurde die Lösung blutrot. Nachdem durch Erwärmen alles in Lösung gegangen war, wurde abgekühlt. Dabei kristallisierte eine fast farblose Verbindung aus, die nach Umkristallisieren aus Äthanol, dann aus Benzol-Petroläther und dann wieder aus Äthanol den Fp. 186-187° hatte. Ausbeute: 0,9 g.

Für Anthracen-9-aldehyd-diacetat

$C_{19}H_{16}O_4$ (292,31)

Ber.:	C	73,85	H	5,25
Gef.:		73,95		5,24

Beim Kochen von Anthracenaldehyd in Acetanhydrid ohne Säurezusatz fand keine Reaktion statt.
In einem Handversuch wurde die Verbindung in wässrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas KOH 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde bald gelb. Beim Abkühlen fielen gelbe Nadeln vom Fp. 102-104° aus, die mit Anthracenaldehyd identisch waren.

III. Reaktion des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins mit 9-Anthracyl-MgBr und mit Phenyl-MgBr.

1) Cyanhydrin und 9-Anthracyl-MgBr.

9-Brom-anthracen wurde nach B. BARNETT und J.W. COOK (38) dargestellt. Das Rohprodukt wurde vor der Verwendung einmal aus hochsiedendem Petroläther und dann noch 3-mal aus Äthanol umkristallisiert.
Für die Herstellung der Grignardverbindung wurde eine Vorschrift von W.E. BACHMANN und M.C. KLÖTZEL (39) befolgt. Es wurden 5,14 g 9-Brom-anthracen (2.10^{-2} Mol.) eingesetzt. Nach 22 Stdn. hatte sich ein gelber steifer Brei von 9-Anthracyl-MgBr gebildet. Unter der Annahme, daß die Ausbeute an Grignardverbindung ca. 80 % betrug, (also $1,6.10^{-2}$ Mol.) wurden $0,8.10^{-2}$ Mol. Cyanhydrin (= 1,9 g), in 25 ml abs. Äther suspendiert, zu der Grignardlsg. gegeben. Sofort nach Zugabe des Cyanhydrins vertiefte sich die gelbe Farbe, um nach einer weiteren halben Stunde dann fast ganz zu verschwinden. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 Stdn. auf dem warmen Wasserbad belassen und dann unter heftigem Rühren im Reaktionsgefäß mit Eis-HCl hydrolysiert.
Dabei fiel ein gelbliches, in Äther nur wenig lösliches Produkt aus, das abgesaugt, mit verd. Salzsäure gewaschen und über KOH getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 2,7 g. Nach Abdestillieren des Äthers aus dem Filtrat blieb ein gelbes, schmieriges Produkt zurück, aus dem man neben dem Cyanhydrin des Anthracen-9-aldehyds auch noch diesen selbst isolieren konnte.
Das in Äther fast unlösliche Rohprodukt schmolz bei 186-195° unscharf, nach 2-maligem Umkristallisieren aus Pyridin aber scharf bei 212-213°. Im Gemisch mit Anthracen trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Ein Hinweis auf eine Verbindung, die das gewünschte 9,9'-Anthracoin oder dessen Dehydrierungspr. hätte sein können, wurde nicht bemerkt.

2) Umsetzung des Anthracenaldehyd-cyanhydrins mit Phenyl-MgBr.

Es wurde aus 29,4 g Brombenzol ($2{,}3.10^{-1}$ Mol.) und 5,55 Mg ($2{,}5.10^{-1}$ Mol.) in 200 ml abs. Äther die Grignardverbdg. hergestellt. 23,3 g fein gepulvertes Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrin (10^{-1} Mol.) wurden in kleinen Portionen zu der Grignardlösung gegeben. Mit jeder neuen Zugabe wurde abgewartet, bis die zunächst heftige Reaktion beendet war. Das Reaktionsprodukt war zuerst schmierig und ziemlich dunkel gefärbt. Nach etwa halbstündiger Reaktionszeit begann das Harz fest zu werden und war nach 2 Stunden in einen farblosen, in Äther unlöslichen Brei verwandelt. Der Ansatz wurde noch eine weitere Stunde unter Rühren auf dem Wasserbad belassen und dann im Reaktionskolben nach und nach mit etwa der 5-fachen molaren Menge verdünnter, eisgekühlter Salzsäure versetzt. Es bildete sich bald aus dem anfänglich klaren Hydrolysat eine farblose, in Nadeln kristallisierende und in Äther unlösliche Verbindung. Der Niederschlag wurde isoliert, mehrmals mit Äther oder Aceton gewaschen, bis er fast rein weiß war und dann sofort in einen mit KOH gefüllten Vakuumexsiccator gebracht. Die Isolierungsoperationen mußten sehr schnell durchgeführt werden, da die Verbindung sich in feuchtem Zustand an der Luft rasch rotbraun färbte.
In trockenem Zustand erleidet die farblose Verbindung keine Veränderung mehr.
In der sauren Lösung wurde die Entfärbung von TR-Lösung beobachtet. Eine reduzierende Verbindung wurde jedoch nicht isoliert.
Durch Zugabe weiterer Mengen konz. Salzsäure zu dem salz-

sauren Anteil des Hydrolysats konnten nach 2 Tagen weitere 2 g der Verbindung isoliert werden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 21 g, d.s. ca. 60 % d. Th.

Reinigung: 5 g der Verbindung wurden in 70 ml Äthanol, die mit 2 ml 10 %iger Salzsäure versetzt worden waren, durch Erwärmen unter reinstem Stickstoff gelöst, schnell filtriert und mit 50 ml heißer, konz. Salzsäure versetzt. Es fielen sofort lange, farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mehrmals mit Äther und Aceton gewaschen dann im Vakuumexsiccator über KOH getrocknet wurden. Der Verlust war dabei sehr gering. Fp. 228-230° (Zers.)

Für 9-Anthracoyl-phenyl-methylammoniumchlorid (APM.HCl)

$C_{22}H_{18}NOCl$ (347,94)

Ber.:	C	75,93	H	5,21	N 4,03
Gef.:		75,52		5,31	4,05

Nach Abdunsten des Lösungsmittels aus dem ätherischen Filtrat hinterblieb ein brauner harziger Rückstand. Daraus schied sich beim Aufkochen mit Äthanol eine fast unlösliche, farblose Verbindung ab, die, aus Benzol mehrmals umkristallisiert, den Fp. 276-277° hatte. Die Verbindung enthielt keinen Stickstoff und war auch, wie sich aus Handversuchen ergab, weder ein α-Hydroxyketon noch ein α-Diketon. Sie wurde deshalb vorerst nicht näher untersucht.

Aus dem braunen, äthanolischen Filtrat konnten nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels noch 5,1 g etwas schmieriger, gelber Kristalle von Fp. 129-136° isoliert werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigten sie im Gemisch mit Cyanhydrin keine Schmelzpunktsdepression mehr. (Im sauren p_H-Bereich zersetzt sich das Cyanhydrin ja nicht so leicht).

3) Acetylierung von APM.HCl.

a) APM.HCl und Acetanhydrid: 1,9 g APM.HCl ($5{,}5.10^{-3}$ Mol.) wurden mit 0,65 g frisch geschmolzenem Na-acetat (8.10^{-3} Mol.) vermischt, dann mit 5 ml Acetanhydrid übergossen und in verschlossenem Gefäß stehen gelassen. Unter schwachem Erwärmen ging das Hydrochlorid zunächst in Lösung. Nach einer Stunde schon fielen geringe Mengen einer neuen Verbindung aus. Der Ansatz wurde nach 15 Stdn. zur Hydrolyse des überschüssigen Acetanhydrids in kaltes Wasser gegossen. Es fielen 1,70 g einer schwach grünen, kristallinen Verbindung vom Fp. 189-191° an. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Benzol-Petroläther bildete die Verbindung grobe, gelb-grüne fluoreszierende Kristalle vom Fp. 200-201°.

Für das Monoacetylderivat XXI_a

$C_{24}H_{19}NO_2$ (353,39)

Ber.:	C	81,56	H	5,42	N	3,96
Gef.:		81,58		5,46		4,05

b) Versuch der Umsetzung von Monoacetylderiv. XXI_a mit Acetylchlorid: 0,5 g XXI_a wurden mit 1,5 ml Acetylchlorid in einem zugeschmolzenen Rohr kurz auf 40° erwärmt und dann 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde der Überschuß Acetylchlorid mit 20 %iger $NaHCO_3$-Lösung zersetzt. Es wurden 0,43 g einer schwach gelben Verbindung isoliert, die nach Reinigung bei 200-201° schmolz und mit dem unter a) beschriebenen Monoacetylderivat identisch war. Es war also unter diesen Bedingung kein Di- oder Triacetylderivat zu erhalten gewesen.

c) Topochem. Umsetzung von APM. Hydrochlorid mit Acetylchlorid: 1,7 g APM. HCl (5.10^{-3} Mol.) wurden mit 4 g frisch destilliertem Acetylchlorid vermischt und 2 Tage im zugeschmolzenen Rohr stehen gelassen. Beim Vermischen war keine Reaktionswärme zu bemerken gewesen. Nach den üblichen Aufarbeitungsmethoden wurden 1,6 g der eingesetzten Verbindung unverändert wiedergewonnen. Einmal aus Äthanol unter Zusatz von Salzsäure umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 228-230° unter Zers.

d) "Energische Acetylierung" des APM.Hydrochlorid (nach WEISSBERGER): 1,5 g des Hydrochlorids wurden in 25 ml Acetanhydrid mit 3 ml Pyridin 8 Stdn. lang auf siedendem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das mit einem $CaCl_2$-Rohr verschlossene Reaktionsgefäß über Nach stehen gelassen und das überschüssige Acetanhydrid am andern Tag mit 100 ml 50° warmem Wasser zersetzt. Es wurden 1,6 g einer krist. Verbindung gewonnen, die nach Waschen und Trocknen über KOH durch Erwärmen in 30 ml Benzol gelöst wurden. Nach Zusatz von 30 ml Petroläther fielen 1,2 g einer schwach grünen, in Nadeln kristallisierenden Verbindung vom Fp. 222-223° aus. Der Lassaignetest war positiv. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 3-4 ml warmem Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen fielen 0,15 g einer in farblosen Säulen kristallisierenden Verbindung vom Fp. 163-164° an. Auch hier war der Lassaignetest positiv.
Es zeigte sich, daß das höher schmelzende Produkt ein Di-, das niedriger schmelzende ein Triacetylderivat des Aminoketons ist.
Für Diacetylderiv. XXI_b oder $XXII_b$, Fp. 222-223°:

$C_{26}H_{21}NO_3$ (405,55)

Ber.:	C	77,04	H	7,71	N 3,45
Gef.:		76,60		7,75	3,29

Für Triacetylderiv. $XXII_a$, Fp. 163-164°

$C_{28}H_{23}NO_4$ (437,45)

Ber.:	C	76,72	H	5,30	N 3,20
Gef.:		76,36		5,36	3,28

e) "Energische Acetylierung", abgeändertes Verfahren: Derselbe Ansatz wurde zunächst wie unter d) ausgeführt. Doch wurde das überschüssige Acetanhydrid nicht mit warmem Wasser zersetzt, sondern im Vakuum entfernt. Das zurückgebliebene Öl löste sich leicht in 20 ml warmem Benzol. Auf Zusatz von 20 ml Petroläther fiel aber im Gegensatz zu d) kein Niederschlag aus. Es wurde daraufhin das Lösungsmittel wieder entfernt und der ölige Rückstand in 15 - 18 ml Äthanol durch schwaches Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen fielen 1,4 g schwach gelber Kristalle vom allderdings noch unscharfen Fp. 145-160° aus. Dieser Niederschlag wurde dann aus 20 ml Äthanol umkristallisiert. Es blieben in dieser Äthanolmenge 0,2 g des Niederschlages ungelöst. Dieser ungelöste Anteil hatte den Fp. 222-223°. Insgesamt wurden durch die auf diese Art durchgeführte fraktionierte Kristallisation 0,3 g der Verbindung vom Fp. 222-223°, dem Diacetylderivat isoliert. Der in Alkohol leicht lösliche Anteil (0,9 g) schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 163-164° und war mit dem Triacetylderivat identisch.
Alle Acetylderivate geben beim Stehenlassen mit 5 %-igem Na-methylat an der Luft die unten zu beschreibenden, gelben Kristalle des 9-Anthracyl-phenyl-glyoxals vom Fp. 146-147°.

4) Kondensation von APM-Hydrochlorid mit Ameisensäure. Synthese des 4-Phenyl-5(9)-anthracyl-oxazol.

1,75 g des Hydrochlorides wurden mit 0,3 g Na-formiat und 7,5 g konz. Ameisensäure zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. trat Trübung der Lösung und dann Abscheidung gelber Öltröpfchen ein. Nach 6 Stdn. wurde abgekühlt. Das abgeschiedene Öl erstarrte beim Anreiben zu einer festen Kristallmasse. Fp. 150°, Ausbeute: 1,45 g.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz die Verbindung bei 151-152°. Der Lassaignetest war positiv.

Für 4-Phenyl-5(9)-anthracyl-oxazol,

$C_{23}H_{15}NO$ (321,38)

Ber.:	C	85,96	H	4,71	N 4,98
Gef.:		86,08		4,76	4,50

5) Oxydation von APM-Hydrochlorid.

APM-Hydrochlorid ließ sich unter milden Bedingungen zu einer gelben, in Nadeln kristallisierenden Verbindung vom Fp. 146-147° oxydieren. Die Oxydationsbedingungen waren gleich denen, wie sie zur Oxydation von Endiolen angewendet werden.

a) Durch Luftsauerstoff: Eine Probe APM-Hydrochlorid wurde in Äthanol bei Zimmertemperatur gelöst und die äthanolische Lösung dann über Nacht in einer offenen Schale an der Luft stehen gelassen. Die bis zum anderen Tage entstandene gelbe Verbindung schmolz, aus Äthanol umkristallisiert bei 146-147°.

Diese Verbindung entstand noch schneller, wenn in der alkoholischen Lösung eine Spur Alkali oder $FeCl_3$ vorhanden war.

Durch eine Lösung von 1 g des Hydrochlorids ($2{,}8.10^{-3}$ Mol) in 40 ml 50 %-igen siedendem Äthanol, dem 5-6 Tropfen einer 2 %-igen $FeCl_3$-Lösung zugesetzt worden waren, wurde ein mäßig starker Luftstrom geleitet. Nach einer halben Stunde schon schieden sich die leuchtend gelben Kristalle ab. Daneben bildete sich ein rotbraunes Harz. Nach 2-3 Stunden wurden die ausgeschiedenen Kristalle durch Dekantieren von dem Harz getrennt. Die Ausbeute betrug 0,45 g, ca. 50 % d. Th.

Das im Kolben zurückgebliebene Harz wurde in siedendem Äthanol gelöst, unter Zusatz von A-Kohle aufgekocht und filtriert. Im Filtrat fielen noch weitere 0,25 g der gelben Verbindung aus. Die beiden Fraktionen wurden vereinigt und aus Äthanol umkristallisiert.

Gesamtausbeute: 0,6 g d.s. ca. 70 % d. Th.

Für 9-Anthracyl-phenyl-glyoxal:

$C_{22}H_{14}O_2$ (310,1)

Ber.:	C	84,45	H	4,73
Gef.:		84,70		4,67

b) Nach M. WEISS und M. APPEL (16): Bei der Oxydation von 1,75 g des Hydrochlorids nach dieser Methode wurden nach 4-stündiger Reaktionszeit insgesamt nur 0,45 g, d.s. ca. 30 % des theor. mögl. 9-Anthracyl-phenyl-glyoxals isoliert. Die schlechte Ausbeute ist wohl so zu erklären, daß das Oxydationsmittel unter Bildung von unlöslichem CuCl abgefangen wurde.

c) Mit Fehling'scher Lösung: 1,75 g des Hydrochlorids wurden in 40 ml siedendem 50 %-igen Alkohol tropfenweise m mit Fehling'scher Lösung bis zur bleibenden Blaufärbung versetzt. Nach Abkühlen wurde die org. Substanz mit Chloroform extrahiert. Die chloroformische Lösung war tiefrot. Nachdem das Lösungsmittel entfernt worden war, blieb eine tiefrote, glasartige Masse zurück, aus der sich bei Zugabe von Äthanol an der Luft bald das 9-Anthracyl-phenylglyoxal abschied. Es wurden 0,8 g, d.s. ca. 50 % der theor. Ausbeute isoliert. Nach einmaligem Umkristallisieren hatte die Verbindung den Fp. 146°.

d) Oxydation mit Jod (Präparative Methode): 3,5 g des Hydrochlorides (10^{-2} Mol.) wurden in einem 0,5-Liter-Dreihalskolben in 30 ml Äthanol suspendiert. Dann wurde bei Raumtemperatur unter heftigem Rühren gleichzeitig durch den einen Kolbenstutzen die Lösung von 10 g Na-acetat in 50 ml Wasser und 30 ml Äthanol, durch den anderen eine alkoholische Jodlösung zugetropft. Die Entfärbung des Jods erfolgte jeweils sofort. Es schieden sich alsbald unter Gelbwerden der Lösung die charakteristischen Kristalle des 9-Anthracyl-phenyl-glyoxals aus. Sobald im Reaktionsgemisch durch Stärkelösung ein Jodüberschuß angezeigt wurde, wurde dieser durch etwas Ascorbinsäure entfernt. Die Ausfällung des Diketons wurde durch Zugabe von 150 ml Wasser vervollständigt.
Das Rohprodukt (3,0 g, ca. 95 % d. Th.) war rein gelb, hatte aber noch einen zu niedrigen Schmelzpunkt.
Zur Reinigung wurde das getrocknete Rohprodukt in Essigester-Lösung über eine 20 cm lange Chromatographiesäule, die mit 20 g Al_2O_3 gefüllt war, geschickt. Zum Eluieren wurden 50 ml Essigester benötigt. Nachdem der Essigester entfernt war, blieben 2,85 g, d.s. ca. 90 % des Diketons vom Fp. 144-145° zurück.
Eine am Anfang der Säule hängengebliebene Verunreinigung wurde nicht isoliert.

6) Monohydrazon des 9-Anthracyl-phenyl-glyoxals.

0,4 g des Diketons wurden in der gerade benötigen Menge siedenden Äthanols gelöst. Zu der heißen, gelben Lösung wurde ein großer Überschuß Hydrazinhydrat, etwa 2,5 g, gegeben. Sofort bei Zugabe des Hydrazins wurde die Lösung des Diketons fast farblos. Beim Anreiben fiel ein fast farbloser Niederschlag aus. Eine weitere Menge der Verbindung konnte durch Einengen des Filtrates im Vakuum gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug 0,35 g. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol hatte die Verbindung den Fp. 204-205° (Zers.).

Für 9-Anthracyl-phenyl-glyoxal-monohydrazon.

$C_{22}H_{16}N_2O$ (324,31)

Ber.:	C	81,46	H	4,97	N 8,64
Gef.:		81,56		5,04	8,73

7) Darstellung und Reaktionen des freien 9-Anthracoyl-phenyl-methylamins.

a) Darstellung aus dem Hydrochlorid mit Diazomethan: 2,5 g des Hydrochlorids wurden mit 150 ml einer gut getrockneten ätherischen Diazomethanlösung überschüttet. Es trat sofort sehr heftige Reaktion ein, die nach 5 Min. schon beendet war. Die nunmehr klare, ätherische Lösung wurde schnell filtriert, der Äther bei Raumtemperatur im Vakuum eingeengt. Nachdem der Äther bis auf 20 ml entfernt war, fielen farblose Kristalle aus. Es wurde bis zur Trockene eingedampft und von den ausgeschiedenen Kristallen der Schmelzpunkt bestimmt, der bei 98-100° lag. (Die Substanz wurde schon vorher etwas weich).

An der Luft trat rasch Gelbfärbung unter Bildung des α-Diketons ein. Es gelang nicht, die Substanz zu reinigen; einmal deshalb, weil an der Luft rasch Oxydation eintrat, und zum andern, weil die Verbindung gegen Temperaturerhöhung empfindlich war und braun wurde, wenn man sie z.B. in Benzol auf 40-50° erhitzte.
Es war aus diesen Gründen bis jetzt auch nicht möglich, die Verbindung analysieren zu lassen oder ihr IR-Spektrum aufzunehmen. Die unten beschriebenen Versuche lassen aber kaum einen Zweifel daran, daß die bei der Einwirkung von Diazomethan auf APM-Hydrochlorid erhaltenen Verbindung das freie 9-Anthracoyl-phenyl-methylamin war.

1. Eine Probe der Verbindung, in Äthanol gelöst, gab bei Zugabe einer Spur Alkali eine tiefrote Lösung, die beim Schütteln an der Luft unter Ausscheidung des α-Diketons verschwand.

2. Alkoholische Lösungen der Verbindung reduzierten rote und blaue TR-Lösung. Aus den dabei entstandenen gelben Lösungen schied sich beim Einengen das α-Diketon ab. Das Diketon bildete sich auch bereits beim Schütteln der alkoholischen Lösung an der Luft.

3. In Chloroform gelöst und mit gesättigter Cu-acetat-Lösung geschüttelt, bildete die Verbindung einen tiefroten, in $CHCl_3$ löslichen Kupferkomplex, der wegen seiner geringen Beständigkeit und großen Oxydationsempfindlichkeit bis jetzt nicht in krist. Form isoliert werden konnte. Wenn man die chloroformische Lösung jedoch mit verd. Schwefelsäure schüttelte, wurde der Komplex unter Bildung des Diketons zerstört. In der wässrigen, schwefelsauren Phase wurde Kupfer mit H_2S nachgewiesen.
Beim Eindampfen der chloroformischen Lösung des Cu-Komplexes blieb zuerst der schon bei der Oxydation mit Fehling'scher Lösung beobachtete glasartige Rückstand, aus dem bei Zugabe eines Lösungsmittels an der Luft alsbald das α-Diketon auskristallisierte.

4. 0,2 g der Verbindung wurden mit 0,3 g Acetanhydrid versetzt. Die Verbindung bildete schon bei Raumtemperatur das Monoacetylderivat XXI_a vom Fp. 200-201°, und zwar im Gegensatz zu APM-Hydrochlorid ohne Zusatz von Na-acetat oder Pyridin.

5. 0,5 g der mit Diazomethan hergestellten Verbindung wurden in 10 ml Äthanol gelöst und dann mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt.
Es fielen sofort 0,5 g APM-Hydrochlorid aus.

b) Durch Abstumpfen mit Na-acetat: 1 g APM-Hydrochlorid wurden in einen 100 ml-Schliff-Erlenmeyerkolben gebracht, der dann etwa 20 Min. mit höchst gereinigtem Stickstoff ausgeblasen wurde. Durch einen Tropftrichter, durch den der in die Apparatur eingeblasene Stickstoff entwich, wurde die Lösung von 2 g Na-acetat, 20 ml 50 %-igem Alkohol und soviel Eisessig, daß TR-Lösung gerade nach Rot umschlug, nachdem sie 20 Min. von Stickstoff durchperlt worden war, einlaufen gelassen. Bei Zugabe dieser Lösung trat eine ganz geringe Gelbfärbung auf. Es mußte ganz schwach erwärmt werden, um das APM-Hydrochlorid vollständig in Lösung zu bringen. Nach einer Stunde begann dann die Abscheidung farbloser Nadeln, die durch Stehenlassen des mit Stickstoff gefüllten Kolbens im Eisschrank vervollständigt wurde
Die Ausbeute betrug 0,8 g. Schon beim Absaugen wurden die Kristalle oberflächlich schwach gelb. Eine Reinigung war auch hier wegen der Empfindlichkeit gegen Temperaturerhöhung nicht möglich; andrerseits ist die Löslichkeit der Verbindung in org. Lösungsmitteln bei Raumtemperatur zu gering. In Wasser war die Verbindung unlöslich.
Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei ungef. 95°, doch fing die Substanz schon 10° unter dem eigentlichen Schmelzpunkt an weich zu werden.
Die Verbindung reagierte genau so wie die mit Diazomethan

aus APM-Hydrochlorid erhaltene: So fiel aus der alkoholischen Lösung durch Zugabe von HCl das Hydrochlorid wieder aus, mit Acetanhydrid entstand schon bei Raumtemperatur das Monoacetylderivat XXI_a, und beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung an der Luft fiel Anthracylphenyl-glyoxal aus.

Ein anderer Versuch, bei dem der Ansatz unter reinstem Stickstoff 8 Tage lang sich selbst überlassen war, hatte dasselbe Ergebnis.

8.) Quantitative Bestimmung des Enaminolgehalts durch Titration von APM-Hydrochlorid und der freien Base.

a) Titration des APM-Hydrochlorids: Es wurde dieselbe Apparatur wie zur Bestimmung des 9,9'-Phenanthroin-Endiols verwendet. Das Hydrochlorid wurde in fester Form in das Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, dieses verschlossen und mindestens 10 Min. mit reinstem Stickstoff durchspült. Dann wurden unter Rühren 10 ml einer ebenfalls von Stickstoff durchspülten Lösung aus 20 g Na-acetat, 200 ml 75 %-igem Alkohol und 20 ml Eisessig (sauer gegen TR-Lösung) zulaufen gelassen. Mit der Titration wurde zu verschiedenen Zeiten nach Zugabe dieser Lösung begonnen.

Tabelle 2

9-Anthracoyl-phenyl-methylammoniumchl. TR-Lösung: $0{,}870 \cdot 10^{-3}$ n.

MG 348

Vers.	Einw. (mg)	Einw. ($M \cdot 10^{-5}$)	Zeit	Verbr. (ml)	Verbr. ($M \cdot 10^{-5}$)	Enaminol % gef.
1	4,5	1,29	0''	14,6	1,27	98,5
2	4,3	1,24	0''	14,5	1,26	100,02
3	9,5	3,75	10'	31,5	3,74	100,0
4	5,4	1,55	30'	17,2	1,50	96,5
5	4,8	1,38	60'	15,8	1,375	100,02
6	6,5	1,82	10'	9,2	0,80	44,0
7	14,1	4,05	30'	5,4	0,47	11,6
8	23,3	6,7	60'	4,7	0,41	6,1
9	60,2	17,3	Die Lsg. wurde 3 Stdn an der Luft rührt, der ausgefallene Niederschlag quantitativ bestimmt. Ausbeute: 46,8 mg - 87 % d.Th., Fp. 146°			

+ Angegebene Zeiten an der Luft gerührt, dann erst titrie titriert.

Der Titrationsendpunkt wurde erst nach 15- 20 Min. erreicht. Der bei den Titrationen ausgefallene gelbe Niederschlag war identisch mit dem Diketon.

b) Titration des freien 9-Anthracoyl-phenyl-methylamins: Es wurde in derselben Apparatur wie unter a) gearbeitet. Der Unterschied im Verfahren bestand darin, daß das rohe, 9-Anthracoyl-phenyl-methylamin (aus APM-Hydrochlorid und Na-acetat) unter reinstem Stickstoff in 10 ml mit N_2 durchspültem Äthanol gelöst wurde. Dann wurde titriert.

Tabelle 3

9-Anthracoyl-phenyl-methylamin MG 311

TR-Lösung: $0{,}870 \cdot 10^{-3}$ n.

Vers.	Einw. (mg)	Einw. ($M \cdot 10^{-5}$)	Zeit	Verbr. (ml)	Verbr. ($M \cdot 10^{-5}$)	Enaminol % gef.
1	6,6	2,12	0''	21,4	1,87	88,0
2	3,3	1,06	0''	10,6	0,92	87,0
3	3,9	1,25	10'	12,4	1,08	86,5
4	4,5	1,44	30'	14,4	1,26	87,3
5	6,8	2,18	60'	21,8	1,89	86,8

Daß nicht 100 %, sondern im Durchschnitt nur ca. 87 % reduzierende Substanz gefunden wurden, dürfte durch die nicht ganz reine Substanz bedingt gewesen sein. Abgesehen davon, daß die Titration hier noch länger als bei APM-Hydrochlorid, nämlich fast eine Stunde dauerte, ließ der Titrationsverlauf auf ein Gleichgewicht: α-Aminoketon Enaminol schließen:
Wenn nämlich bis zum Titrationsbeginn 10 Min. gewartet wurde, fand rascher TR-Verbrauch bis zu einem Wert, der etwa 30 % Enaminol entsprach, statt. Von da an bis zum Endpunkt war der Verbrauch schleppend. Wartete man von dem ersten "Haltepunkt" an weitere 10 - 15 Min., so wurde TR-Lösung wieder rasch verbraucht, bis zu einem Wert, der etwa 40 - 45 % Enaminol entsprach.
Bei anderen Versuchen (in Tab. 3 nicht aufgeführt) wurde mit roter TR-Lösung titriert. Die Ergebnisse waren die gleichen.

9) Reduktion von XXIII zu 9-Anthracoyl-phenyl-carbinol.

a) Mit Natrium-amalgam: 1 g des Diketons XXIII wurden in 20 ml Äther mit überschüssigem 2 %-igem Natrium-amalgam 1 Stunde geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde tiefrot. Dann wurde mit 5 n Salzsäure angesäuert, schnell vom Quecksilber abfiltriert und 1 Stunde zum Sieden erhitzt, um eventuell gebildetes Endiol zum Ketol zu isomerisieren. Neben dem eingesetzten Diketon schied sich eine in Äthanol schwer lösliche, in Nadeln kristallisierende Verbindung vom Fp. 238-239° ab, deren Konstitution bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Die Verbindung reduzierte jedenfalls TR-Lösung nicht und bildete mit Na-Methylat auch kein farbiges Endiolat-Ion.

b) Katalytische Hydrierung: 1 g des Diketons wurden mit 15 mg "Adams-Katalysator" bei Normaldruch in Methanol hydriert. Nachdem etwas mehr als 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen worden war, (nach 6 Stdn.) wurde vom Katalysator abfiltriert und die methanolische Lösung eingeengt. Neben nicht umgesetztem Diketon wurden etwa 0,5 g der Verbindung vom Fp. 238-239° erhalten.

c) Mit $SnCl_2$ und Salzsäure: 1,5 g des Diketons wurden in der gerade notwendigen Menge siedendem Äthanol gelöst, zu der Lösung von 15 g $SnCl_2$ in 30 ml Salzsäure gegeben und auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Aus der fast farblos gewordenen Lösung fielen nach einer halben Stde. farblose Kristallnadeln aus. Nach 3 Stdn. wurde abgekühlt. Man erhielt 0,9 g der Verbindung vom Fp. 238-239°.

d) 1,5 g des Diketons wurden wie unter c) mit $SnCl_2$ behandelt. Die Reaktionsmischung wurde dagegen nicht erhitzt, sondern bei Taumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Dann wurde der Ansatz in 600 ml Wasser gegossen

und das nur schwach gelbe Reaktionsprodukt aus Äthanol-Wasser fraktioniert umkristallisiert. Nach mehrmaliger Kristallisation wurden 0,3 g einer in groben Kristallen kristallisierenden, gelblichen Verbindung vom Fp. 143-144° erhalten.
Der Mischschmelzpunkt mit 9-Anthracyl-phenyl-glyoxal lag bei 115°, zeigte also 15° Depression. Außerdem unterschied sich die Verbindung vom Diketon in Kristallform, Farbe und Löslichkeit. Mit Na-methylat entstand eine tiefrote Lösung.

Die Analyse bestätigt, daß das 9-Anthracoyl-phenyl-carbinol entstanden war:

$C_{22}H_{16}O_2$ (312,34)

Ber.:	C	84,60	H	5,16
Gef.:		84,60		5,37

10) Für α-Hydroxyketone charakteristische Reaktionen.

a) Reaktion mit Acetanhydrid: 0,2 g des α-Hydroxyketone wurden mit etwa 0,5 g Acetanhydrid kurz erwärmt. Dann wurde das überschüssige Acetanhydrid mit kaltem Wasser zersetzt. Das gelbliche, krist. Produkt wurde aus wenig Äthanol umkristallisiert. Beim Anreiben fielen 0,15 g einer Verbindung vom Fp. 194° aus.

Für 9-Anthracoyl-phenyl-acetoxymethan

$C_{24}H_{18}O_3$ (354,3)

Ber.:	C	81,32	H	5,12
Gef.:		81,30		5,18

b) Oxydation zu 9-Anthracyl-phenyl-glyoxal: Die Oxydationsversuche wurden alle als Handversuche durchgeführt.

Mit Fehling'scher Lösung entstand in glatter Reaktion das Diketon. Nach der Methode von M. WEISS und M. APPEL (16) wurde das Diketon ebenfalls erhalten. Während der Reaktion war deutlich Stickstoffentwicklung zu beobachten. Eine Probe wurde in Äthanol gelöst und mit etwas Na-methylat versetzt. Dabei wurde die Lösung tiefrot. Die Farbe verschwand beim Schütteln an der Luft unter Bildung der typischen Nadeln des Diketons. Eine andere Probe der methanolischen Endiolat-Lösung wurde mit verd. Essigsäure angesäuert. TR-Lösung wurde noch eine Stunde nach dem Ansäuern entfärbt.
In allen beschriebenen Fällen wurde die Identität des bei den Oxydationen entstandenen Produkts mit 9-Anthracyl-phenyl-glyoxal durch Mischschmelzpunkt sichergestellt.

11) Quantitative Bestimmung des Endiols.

Die Titration wurde in der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt. Das Ketol wurde in 10 ml warmem Methanol gelöst. Die Apparatur wurde 15 Min. mit reinstem Stickstoff durchspült. Erst dann wurden 4 ml einer 5 %-igen, ebenfalls von Stickstoff durchspülten Na-methylatlösung zulaufen gelassen. Nach 2 Min. wurde mit demselben Volumen 50 %-iger Essigsäure angesäuert, und zu verschiedenen Zeiten nach dem Ansäuern zu titrieren begonnen.

Tabelle 4

9-Anthracoyl-phenyl-carbinol MG (312)

TR-Lösung: $0{,}870 \cdot 10^{-3}$ n.

Vers.	Einw. (mg)	Einw. ($M \cdot 10^{-5}$)	Zeit	Verbr. (ml)	Verbr. ($M \cdot 10^{-5}$)	Endiol % gef.	
1	8,4	2,69	-	21,6	1,88	70	Endiolat titriert.
2	6,4	2,05	-	15,9	1,39	65,5	
3	7,0	2,24	0''	16,5	1,48	64,5	
4	7,4	2,37	0''	17,9	1,56	65,7	
5	4,7	1,51	0''	11,5	1,00	66,0	
6	5,6	1,80	10'	8,3	0,723	40,0	
7	5,9	1,89	30'	6,30	0,55	29,2	
8	5,3	1,70	60'	4,4	0,383	22,5	
9	6,8	2,18	120'	1,60	0,139	6,4	

Beim Blindversuch wurde kein Verbrauch von TR-Lösung festgestellt.

IV.) Versuche mit Mesitoyl-phenyl-methylammoniumchlorid (MPM-Hydrochlorid).

1. Oxydation des Mesitoyl-phenyl-methylammoniumchlorids.

a) Mit Jod: 2 g MPM-Hydrochlorid wurden in Äthanol gelöst und unter heftigem Rühren gleichzeitig mit überschüssiger Na-acetatlösung und alkoholischer Jodlösung versetzt. Der nach Beendigung der Oxydation vorhandene Jodüberschuß wurde mit Ascorbinsäure entfernt. Es wurden 1,6 g eines fahlgelben, feinkristallinen Niederschlages isoliert, der nach merhmaligem Unkristallisieren aus Äthanol und zuletzt aus Eisessig den Fp. 134-136° hatte

und im Gemisch mit der nach WEISSBERGER hergestellten Verbindung keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte.

b) Mit TR-Lösung: Eine Probe von MPM-Hydrochlorid wurde in Äthanol gelöst, mit Essigsäure und Na-acetatlsg. versetzt und solange mit roter TR-Lösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr stattfand. Beim Einengen der äthanolischen Lösung wurde das α-Diketon von Fp. 135-136° isoliert und durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

c) Durch Luftsauerstoff: Aus 3 g MPM-Hydrochlorid in 20 ml 75 %-igem Methanol, dem 5-6 Tropfen 2 %-ige $FeCl_3$-Lösung zugegeben worden waren, wurden nach zweistündigem Durchleiten von Luft 2,3 g des Diketons gewonnen. Nach einmaligem Umkristallisieren war die Verbindung analysenrein.

d) Mit Fehling'scher Lösung: 1 g des Hydrochlorids wurden in 50 %-igem Äthanol bis zur bleibenden Blaufärbung mit Fehling'scher Lösung versetzt. Der chloroformische Extrakt der org. Verbindung war wie im Falle des APM-Hydrochlorids tiefrot. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierte aus dem glasartigen Rückstand bei Zugabe von Äthanol an der Luft das Diketon aus. Ausbeute: 0,45 g.
Bei einem Versuch zur Isolierung der in Chloroform löslichen, roten Verbindung wurden 0,5 g des Hydrochlorids in 5 ml Chloroform suspendiert und mit einer gesättigten, wässrigen Kupfer-Acetatlösung geschüttelt, wobei sofort Umwandlung des Hydrochlorides in die rote Verbindung erfolgte. Die chloroformische Lösung wurde abgedampft, der rote Rückstand in wenig Methanol (2 ml) gelöst und 4 Tage bei -20° stehen gelassen. Neben einem grau-grünen, feinkristallinen und in Chloroform löslichen Pulver wurden tiefrote, nadelförmige Kristalle isoliert, die wegen Verunreinigung mit dem grau-grünen Pulver und ihrer Oxyda-

tionsempfindlichkeit bis jetzt nicht rein zu erhalten waren. Beim Behandeln mit verd. Mineralsäuren zersetzte sich der Komplex unter Bildung des Diketons vom Fp. 135-136°. Im wässrigen Filtrat ließ sich Kupfer mit H_2S nachweisen.

2. Darstellung des freien Mesitoyl-phenyl-methylamins.

a) Aus MPM-Hydrochlorid mit Na-acetat: 0,8 g des Hydrochlorids wurden unter denselben Versuchsbedingungen wie APM-Hydrochlorid mit Na-acetat behandelt. Nachdem unter schwachem Erwärmen das Hydrochlorid in Lösung gebracht worden war, begann beim Abkühlen die Abscheidung farbloser Kristalle. Nach Stehenlassen über Nacht betrug die Ausbeute 0,6 g. Die Verbindung war in Wasser unlöslich, löslich dagegen in org. Lösungsmitteln.
Da es nicht möglich war, die Verbindung analysieren zu lassen, oder ihr IR-Spektrum aufzunehmen, wurde versucht, sie durch folgende Reaktionen als Mesitoyl-phenyl-methylamin zu charakterisieren:
1.) 0,1 g der Verbindung wurden mit 0,3 ml Acetanhydrid ohne Pyridinzusatz bei Raumtemperatur verrührt. Schon dabei bildeten sich die feinen, farblosen Nadeln des Monoacetylderivates. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Acetanhydrids mit kaltem Wasser wurden 0,1 g der acetylierten Verbindung vom Fp. 174-175° erhalten.
2.) Aus einer äthanolischen Lösung der Verbindung fiel bei Zugabe von Salzsäure das in die Reaktion eingesetzte Hydrochlorid quantitativ wieder aus.
3.) Eine methanolische Lösung der Verbindung wurde 2 Tage in einem offenen Kölbchen stehen gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Diketon vom Fp. 136° isoliert.
4.) 0,3 g der Verbindung wurden nach der Methode von M. WEISS und M. APPEL (16) oxydiert. Beim Verdünnen der

Reaktionslösung fielen 0,25 g des Diketons aus, das nach einmaligem Umkristallisieren Fp. 136° hatte.
Bei einem derartigen Versuch wurde ein farbloses Zwischenprodukt isoliert, das bei schnellem Aufheizen bei 156° unter starkem Aufschäumen schmolz. Bei dem Versuch, das Rohprodukt durch Umkristallisieren aus Eisessig zu reinigen, bildete sich unter starker Gasentwicklung das Diketon.
Beim Behandeln der farblosen Zwischenverbindung mit verdünnten Mineralsäuren bildete sich eine TR-reduzierende Verbindung. (Es wurde bis jetzt kein Versuch zur Aufklärung der als Zwischenprodukt auftretenden Verbindung unternommen).

3. Quantitative Bestimmung des Enaminolgehaltes von MPM-Hydrochlorid und der freien Base.

Es wurde genau so wie bei der Titration von APM-Hydrochlorid (Tab. 2) verfahren. Auch hier dauerte jede Titration 20 - 25 Min.

Tabelle 5

Mesitoyl-phenyl-methyl-ammoniumchlorid (MG. 287)

TR-Lösung: $0{,}870 \cdot 10^{-3}$ n.

Vers.	Einw. (mg)	Einw. ($M \cdot 10^{-5}$)	Zeit	Verbr. (ml)	Verbr. ($M \cdot 10^{-5}$)	Enaminol % gef.
1	5,6	1,95	0''	21,7	1,89	97,0
2	9,4	3,28	0''	36,6	3,18	97,2
3	6,0	2,09	15'	23,6	2,05	98,0
4	3,4	1,18	30'	13,0	1,13	97,0
5	5,4	1,88	60'	21,4	1,86	99,0
6	3,8	1,32	60'	2,0	0,17	12,9 +)

+) Bei Versuch 6 wurde eine salzsaure Probe von MPM-Hy-

drochlorid titriert.

Titration der freien Base.

Das rohe Mesitoyl-phenyl-methylamin wurde unter reinstem Stickstoff in 10 ml Äthanol gelöst und dann titriert.

Tabelle 6

Mesitoyl-phenyl-methylamin (MG.253)				TR-Lösung: $0{,}870 \cdot 10^{-3}$ n		
Vers.	Einw. (mg)	Einw. ($M \cdot 10^{-5}$)	Zeit	Verbr. (ml)	Verbr. ($M \cdot 10^{-5}$)	Enaminol % gef.
1	5,3	2,09	0''	21,9	1,91	91,2
2	6,4	2,53	0''	26,0	2,26	89,5
3	4,7	1,86	0''	19,3	1,68	90,5
4	3,9	1,54	10'	15,9	1,38	90,0
5	2,8	1,11	30'	11,7	1,02	91,6
6	5,5	2,18	60'	22,1	1,92	89,1
7	4,9	1,94	120'	20,0	1,74	89,7

Auch hier war bei Titrationszeiten bis zu einer Stunde der deutliche Hinweis für ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht α-Aminoketon ⇌ Enaminol zu beobachten.

V. Quantitative Bestimmung des unsubstituierten Stilbendiols und des o,o'-Bis-(Trifluor-methyl-) stilbendiols in angesäuerten Lösungen der entspr. Endiolate.

1.) Bestimmung des unsubstituierten Stilbendiols.

Zu der Lösung der in Tabelle 7 angegebenen Mengen des Benzoins in je 10 ccm Äthanol wurden, nachdem das Reaktionsgefäß 10 Minuten lang mit reinstem Stickstoff durchspült worden war, 5 ml 4 %-ige Na-methylatlösung gegeben, wobei die Lösung rotbraun wurde. 3 Min. danach wurde mit dem gleichen Volumen 50 %-iger Essigsäure angesäuert. Zur Zeit t = 0 wurde die Titration begonnen, sobald beim Zulaufen der Essigsäure die Lösung farblos wurde, sonst nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten.

Tabelle 7

Benzoin (MG.212) TR-Lösung: 0,870 · 10^{-3} n.

Vers.	Einw. (mg)	Einw. ($M \cdot 10^{-5}$)	Zeit	Verbr. (ml)	Verbr. ($M \cdot 10^{-5}$)	Endiol % gef.
1	5,6	2,64		24,4	2,12	80,05 +)
2	5,1	2,40		22,4	1,95	81,2
3	10,0	4,73	0''	0,5	0,044	0,92
4	17,0	8,02	0''	1,1	0,096	1,19
5	32,1	15,1	0''	2,1	0,183	1,21
6	26,3	12,3	0''	1,7	0,148	1,21
7	20,2	9,53	30''	0,65	0,057	0,59
8	33,4	15,8	1'	0,80	0,070	0,44
9	50,6	23,9	2'	0,90	0,079	0,32
10	35,6	16,8	3'	0,45	0,039	0,23
11	40,2	18,9	3'	0,45	0,039	0,21
12	53,4	25,1	4'	0,40	0,035	0,14
13	55,9	26,3	5'	0,30	0,026	0,09

+) Bei einem Blindversuch blieb eine deutliche Rotfärbung nach Zugabe von 0,05 ml TR-Lösung.

2.) Synthese des o,o'-Bis-(trifluor-methyl-)benzoins.

3 g o-Trifluor-methyl-benzaldehyd wurden in 15 ml 75%-igem Äthanol gelöst, mit 0,3 g KCN in 3 ml Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt. Bereits nach einer Stunde waren am aufsteigenden Flüssigkeitsfilm Öltröpfchen zu bemerken, die nach eineinhalb Stunden festzuwerden begannen. Nach Abkühlen wurden die nur schwach gelben Kristalle abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,4 g, also 80 % d. Th. Nach mehrmaligem

Umkristallisieren aus Cyclohexan waren die Kristalle farblos und hatten den Fp. 121-122°.

3.) Quantitative Bestimmung des o,o'-Bis-(trifluor-methyl-) stilbendiols.

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei der Bestimmung des unsubstituierten Stilbendiols.

Tabelle 8

o,o'-Bis-(Trifluor-methyl-)stilbendiol — TR-Lösung: $0{,}870 \cdot 10^{-3}$

Vers.	Einw. (mg)	Einw. ($M \cdot 10^{-5}$)	Zeit	Verbr. (ml)	Verbr. ($M \cdot 10^{-5}$)	Endiol % gef.
1	4,7	1,35		11,6	1,01	75,0 +)
2	8,8	2,53	0''	9,3	0,81	32,0
3	12,2	3,51	0''	12,6	1,10	31,2
4	4,3	1,22	0''	4,6	0,40	33,0
5	9,0	2,59	2'	8,0	0,695	26,8
6	9,8	2,81	5'	7,5	0,653	23,2
7	24,0	6,90	30'	7,0	0,610	8,8
8	30,4	8,75	60'	2,4	0,209	2,4

+) Versuch 1: alkalisch titriert.

Bemerkenswert war bei diesen Versuchen die große Oxydationsempfindlichkeit des Endiolat-Ions. Des öfteren keine befriedigenden Ergebnisse, weil die zugegebenen Lösungen nicht genügend N_2-durchspült waren.

Zusammenfassung

Die Arbeit bringt Beiträge zu der Frage, ob Diaryl-endiole bzw. die entsprechenden Enaminole dadurch stabilisiert werden können, daß man als Arylreste Phenanthryl-, Anthracyl-, Mesityl- oder o-Trifluormethylreste verwendet.

Nachdem R. WOLLHEIM gezeigt hatte, daß das von F. BERGMANN und Mitarbb. aus Phenanthren-9-aldehyd mit Kaliumcyanid erhaltene Produkt weder das erwartete 9,9'-Phenanthroin noch, wie BERGMANN behauptet hatte, dessen Endiolform ist, sondern daß bei seiner Arbeitsweise das 9,9'-Phenanthril entstanden war, konnte durch veränderte Arbeitsbedingungen das wahre 9,9'-Phenanthroin hergestellt werden. Es zeigt in neutralem Medium keine Neigung, seine Endiolform oder Derivate dieser zu bilden; mit starken Alkalien bildet es jedoch ein Endiolat-Mono-Anion, mit Kaliummetall ein grünes merichinoides Salz.
Beim Ansäuern alkoholischer, mit Kaliumalkoholat versetzter Lösungen des 9,9'-Phenanthroins (die das Endiolat-Mono-Anion enthielten) mit Essigsäure entstehen zunächst stark reduzierende Lösungen, die erhebliche Mengen freier Endiolform erhalten. Durch Titrieren mit Tillmans-Reagenz unter reinem N_2 wurde festgestellt, daß das Endiol sich bereits nach 15 Min. völlig und irreversibel in das 9,9'-Phenanthroin (Ketolform) zurückverwandelt. Diese Umwandlung erfolgt so rasch, daß keine Diazospaltung des Endiols erzielt werden konnte. Derivate des Endiolform entstehen nur in alkalischem Medium; Dehydrierung zum 9,9'-Phenanthril erfolgt ebenfalls besonders leicht in letzterem.
Versuche, in analoger Weise aus Anthracen-9-aldehyd das 9,9'-Anthracoin herzustellen, führten nicht zum Erfolg. Aus Lösungen des Aldehyds wurden mit Kaliumcyanid zwar reduzierende, vermutlich kleine Mengen Endiolat enthaltende

Lösungen erhalten; als Reaktionsprodukte wurden jedoch je nach den Arbeitsbedingungen mehrere, in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärte Produkte erhalten, die weder Ketole noch Endiole noch 9,9'-Anthracil waren. Als Primärprodukt der Einwirkung von KCN, besser von HCN, auf den Aldehyd ließ sich dessen Cyanhydrin in guten Ausbeuten isolieren. Dieses konnte zwar nicht mit Anthracyl-(9)-Magnesiumbromid, wohl aber mit Phenylmagnesiumbromid zu einem "Desylammonium"-Salz umgesetzt werden. Aus diesem wurden durch Acetylieren unter verschiedenen Bedingungen ein Mono-, ein Di- und schließlich ein Triacetylderivat hergestellt, von denen das letztere nur ein Derivat der Enaminolform des "Desylamins" sein kann. Durch Abfangen der im "Desylammonium"-Salz enthaltenen Säure (HCl) mit Diazomethan oder mit Natriumacetat wurde das freie "Desylamin" erhalten, das sich, der Titration mit Tillmans-Reagenz zufolge, als Enaminol oder als im reversiblen Gleichgewicht mit diesem stehend erwies. Hinweise für eine dimerisierende Kondensation zu einem Dihydropyrazin-Derivat wurden nicht beobachtet. Das "Desylamin" läßt sich leicht zum 1-(9'-Anthracyl-)-2-phenylglyoxal, also einem gemischten "Aril", dehydrieren, das seinerseits je nach den Reduktionsbedingungen zum 9-Anthracyl-benzylketon bzw. zum 9-Anthracoyl-phenylcarbinol (also dem gesuchten gemischten Ketol) reduziert werden konnte. Letzteres löste sich in Alkohol bei Zusatz von Alkoholat unter Bildung eines Endiolat-Anions, das beim Ansäuern mit Essigsäure unter reinem N_2 stark reduzierende Lösungen ergab, die wieder freies Endiol enthielten. Dieses Ketolisierte erheblich langsamer als das 9,9'-Phenanthroin-Endiol, wandelte sich aber schließlich ebenfalls irreversibel vollständig in ein nicht reduzierendes Ketol um.
Zum Vergleich mit den neu hergestellten Verbindungen wurde das bereits bekannte "Desylammonium-Chlorid" aus Mesitylaldehyd-cyanhydrin und Phenylmagnesiumbromid hergestellt und daraus sowohl das (ebenfalls bekannte) gemischte "Aril" (= Mesitylphenylglyoxal) sowie das (bisher unbekannte) freie

"Desylamin" hergestellt. Letzteres verhielt sich bei der Titration mit Tillmans-Reagenz analog dem obigen "Desylamin", d.h. es erwies sich als Enaminol oder als in reversiblem Gleichgewicht mit diesem stehend. Die Beständigkeit der reduzierenden Form ist hier noch größer als im Falle des Anthracen-Derivats.
Schließlich wurde durch Acyloin-Kondensation von o-Trifluor-methyl-benzaldehyd mit KCN das bisher unbekannte o,o'-Bis-(trifluormethyl-)benzoin hergestellt, aus dessen alkoholisch-alkalischer, das Endiolat enthaltender Lösung durch Ansäuern mit Essigsäure unter N_2 ebenfalls eine stark reduzierende Lösung erhalten wurde, die bei der Titration mit Tillmans-Reagenz einen erheblichen Gehalt an freier Endiolform aufwies, der langsam irreversibel abnahm.

Die Arbeit hat u.a. erwiesen:

1.) daß Diaryl-endiole, die als Arylreste Phenanthrengruppen tragen, entgegen den Behauptungen von F. BERGMANN nicht stabil sind;
2.) daß Konjugation der Endiol- mit zwei Phenanthryl- oder einer Anthracyl- bzw. Mesityl- und einer Phenylgruppe sowie mit zwei o-Trifluormethylgruppen eine Verlängerung der Lebensdauer der metastabilen Endiolform bewirken; und
3.) daß die entsprechenden "Desylamine" mindestens in Lösung mit ihrer Enaminolform im Gleichgewicht stehen.

Im Laufe der Arbeit wurden die folgenden Verbindungen neu hergestellt:

Verbindung	Summenformel	Fp.	S.(Exp.T.)
9,9'-Phenanthroin	$C_{30}H_{20}O_2$ (412,5)	192-94°	67
Monobenzoyl-9,9'-Phenanthroin	$C_{37}H_{24}O_3$ (516,6)	150-60° u.212-13°	69
Monoacetyl-9,9'-Phenanthroin	$C_{32}H_{22}O_3$ (454,5)	233-35°	70

Verbindung	Summenformel	Fp.	Seite (Exp.T.)
4,5-Di-(phenanthryl-9)oxazol	$C_{31}H_{19}NO$ (421,5)	247,5-48°	71
Dibenzoyl-9,9'-Phenanthroin-Endiol	$C_{44}H_{28}O_4$ (620,7)	237-39°	78
Diacetyl-(9,9'-Phenanthroin-Endiol	$C_{34}H_{24}O_4$ (496,5)	220-220,5°	79
Nicht aufgeklärte Verbindung	$C_{16}H_{11}N$ (217,2 (17) $C_{17}H_{11}NO$ 229,3)	161-63°	82
Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrin	$C_{16}H_{11}NO$ (233,26)	161-62°	88
O-Mono-acetyl-anthracen-9-aldehyd-cyanhydrin	$C_{18}H_{13}NO_2$ (275,24)	111-12°	91
O-Monobenzoyl-anthracen-9-aldehyd-cyanhydrin	$C_{13}H_{15}NO_2$ (337,3)		91
Anthracen-9-aldehyd-diacetat	$C_{19}H_{16}O_4$ (292,31)	186-87°	94
9-Anthracoyl-phenyl-methyl-ammoniumchlorid (APM·Hydrochlorid)	$C_{22}H_{18}NOCl$ (347,94)	228-30° (Zers.)	97
Mono-acetylderivat von APM·Hydrochlorid	$C_{24}H_{19}NO_2$ (353,4)	200-201°	98
Diacetylderiv. von APM·Hydrochlorid	$C_{26}H_{21}NO_3$ (405,55)	222-223°	99
Triacetylderiv.	$C_{28}H_{23}NO_4$ (437,45)	163-164°	100
4-Phenyl-5(9)-anthracyl-oxazol	$C_{23}H_{15}NO$ (321,4)	151-152°	101
9-Anthracyl-phenyl-glyoxal	$C_{22}H_{14}O_2$ (310,1)	146-147°	102
9-Anthracyl-phenyl-glyoxal-monohydrazon	$C_{22}H_{16}N_2O$ (324,3)	204-205° (Zers.)	104
9-Anthrcyl-phenyl-methylamin (Von d. Verbdg. liegt keine Analyse vor)	$C_{22}H_{17}NO$ (311,3)	ca. 100°	105

Verbindung	Summenformel	Fp.	Seite(Exp.T.)
9-Anthracoyl-phenyl-carbinol	$C_{22}H_{16}O_2$ (312,34)	143-144°	111
9-Anthracoyl-phenyl-acetoxy-methan	$C_{24}H_{18}O_3$ (354,3)	194°	111
o,o'-Bis-(trifluor-methyl-)benzoin	$C_{16}H_{10}O_2F_6$ (348,26)	121-122°	120

Inhaltsangabe.

I. Problemstellung und Aufgabe vorliegender Arbeit. 1

Experimentelle Befunde. 10

II. 9,9'-Phenanthroin und seine Endiolform. 10

1) Synthese des 9,9'-Phenanthroins. 10

2) Konstitutionsbeweis des 9,9'-Phenanthroins. 11

a) Dehydrierung zu 9,9'-P enanthril 11

b) Umsetzung des 9,9'-Phenanthroins mit Benzoyl- und p-ClBenzoylchlorid. 12

c) Umsetzung des 9,9'-Phenanthroins mit Acetylchlorid und mit Acetanhydrid. 13

d) Umsetzung des 9,9'-Phenanthr ins mit übersch. Formamid. 13

3) Hydrolyse d. Monobenzoylderivats des 9,9'-Phenanthroins. 14

4) Quantit. Best. des 9,9'-Phenanthroin-Endiols. 15

5) Vers. zur Diazospaltung d. kurzlebigen 9,9'-Phenanthroin-Endiols. 17

6) Versuche zur Synthese der Dibenzoyl- und Diacetylderivate des 9,9'-Phenanthroin-Endiols. 18

III. Versuche zu Synthese des 9,9'-Anthracoins. 22

1) Reaktionen des Anthracen-9-aldehyds unter der Einwirkung von KCN. 22

2) Chem. Verhalten der Verbindung $C_{16(17)}H_{11}N$. 25

3) Chem. Verhalten und "direkte" Synthese des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins. 27

4) Reaktionen des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins mit anderen Aldehyden. 28

IV. Reaktionen des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins mit 9-Anthracyl-MgBr und Phenyl-MgBr. 30

1) Historischer Überblick. 30

2) Versuch zur Umsetzung von Anthracen-9-aldehyd-cyanhydr. und 9-Anthracyl-MgBr. 32

3) Umsetzung von Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrin mit Phenyl-MgBr. 33

4) Derivate des 9-Anthracoyl-phenyl-methylammoniumchlorids. 37
5) Oxydation von APM·Hydrochlorid. 39
6) Darst. des 9-Anthracoyl-phenyl-methylamins. 41
7) Quantitative Bestimmung des Gehalts an Enaminol XIX_b in mit Na-acetat versetzten Lösungen des APM·Hydrochlorids. 43
8) Synthese des 9-Anthracoyl-phenyl-carbinols. 44
9) Umwandlung des Ketols XXV in seine Endiolform und die quant. Best. dieses 1-(9)-Anthracyl-2-phenyl-äthendiols. 46

V. Versuche mit Mesitoyl-phenyl-methylammoniumchlorid. MPM·Hydrochlorid. 47

1) Nacharbeitung bereits beschriebener Reaktionen. 47
2) Oxydation zu Mesityl-phenyl-glyoxal. 48
3) Darst. des freien Mesitoyl-phenyl-methylamins. 48
4) Quantitative Enaminolbestimmung. 49

VI. Quantitative Bestimmung von Stilbendiol und o,o'-Bis-(trifluor-methyl)-stilbendiol in angesäuerten Lösungen der entsprechenden Endiolate. 51

VII. Diskussion der IR-Spektren. 54

V e r s u c h s t e i l . 66

I. Versuche mit 9,9'-Phenanthroin und 9,9'-Phenanthril. 66
1) Synthese des 9,9'-Phenanthroins. 66
2) Dehydrierung des 9,9'-Phenanthroins. 67
3) Präparative Oxydation des 9,9'-Phenanthroins. 68
4) Reaktion des 9,9'-Phenanthroins mit Benzoylchlorid.
a) Topochem. Umsetzung. 68
b) Nach Einhorn. 69
5) Reaktion des 9,9'-Phenanthroins mit Acetylchlorid und Acetanhydrid. 70
a) Topochem. Umsetzung. 70
b) In Pyridin. 70

6) Reaktion mit Formamid. 71
7) Hydrolyse des Monobenzoyl-9,9'-Phenanthroins. 71
7_a) Versuch zur Benzilsäureumlagerung des 9,9'-Phenanthrils. 72
8) Quantitative Bestimmung des 9,9'-Phenanthr.-Endiols. 72
Tabelle 1 74
9) Versuch zur Diazospaltung des Endiols. 75
10) Versuch zur Darstellung des Phenanthren-9-carbons. p-Cl-Phenylhydrazids. 76
a) In Äthanol. 76
b) Topochem. Umsetzung. 76
c) Reaktion in Pyridin. 76
11) Reaktionen der Endiolat-Anionen mit Acylchloriden. 77
a) 9,9'-Phenanthroin- und K-Äthylat. 77
b) Wie a) mit Acetylchlorid. 77
c) Darstellung des Dibenzoyl-9,9'-Phenanthroin-Endiols. 77
12) Versuche zu Synthese des 9,9'-Anthracoins. 80
1) Reaktion des Anthracen-9-aldehyds unter der Einwirkung von KCN. 80
2) a) Mit katalytischen Mengen KCN. 80
b) Mit molaren Mengen KCN. 81
2) Oxydation der Verbindung $C_{16(17)}H_{11}N$. 83
a) Mit Salpetersäure. 83
b) Nach M. WEISS und M. APPEL. 84
c) Mit Luft. 84
d) Mit Fehling'scher Lösung. 84
e) Mit Selendioxyd. 84
3) Reduktion der Verbindung $C_{16(17)}H_{11}N$. 85
a) Mit $LiAlH_4$. 85
b) Mit $SnCl_2$. 85
c) Mit Zinkstaub in alkoholischer KOH. 85
d) Mit Zinkstaub in Eisessig. 86
4) Versuche zur Hydrolyse der Verbindung 86

5) Einwirkung von Acylierungsmittel auf $C_{16(17)}H_{11}N$. 87
a) Topochem. Umsetzung. 87
b) Reaktion in Pyridin. 87
6) Unterbrochene Reaktion des Anthracen-9-aldehyds mit KCN. 87
7) Chem. Verhalten und "direkte"Synthes des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins. 88
a) Aus Aldehyd und hochkonzentrierter Blausäure 89
b) Mit "nascierender Blausäure". 90
c) Variante von b). 90
8) Acylierung des Cyanhydrins. 91
a) Mit Acetanhydrid. 91
b) Mit Benzoylchlorid. 91
9) Versuche zur Umsetzung des Cyanhydrins mit Aldehyden. 92
a) Mit Anthracen-9-aldehyd. 92
b) Mit Pyridin-2-aldehyd. 92
10) Reaktion zwischen p-Dimethylamino-benzaldehyd und Anthracen-9-aldehyd nach H. STAUDINGER. 93
11) Reaktion des Anthracen-9-aldehyds mit Acetanhydrid. 94
III. Reaktion des Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins mit 9-Anthracyl-MgBr und mit Phenyl-MgBr. 95
1) Reaktion des Cyanhydrins mit 9-Anthracyl-MgBr. 95
2) Umsetzung d. Anthracen-9-aldehyd-cyanhydrins mit Phenyl-MgBr. 96
Synthese des APM·Hydrochlorids
3) Acetylierung des APM· Hydrochlorids 98
a) APM·Hydrochlorid und Acetanhydrid. 98
b) Monoacetylderiv. und Acetylchlorid. 98
c) Topochem. Umsetzung von APM·Hydrochlorid mit Acetylchlorid. 99
d) "Energische Acetylierung" des APM·Hydrochlorid. 99
e) "Energische Acetylierung" (abgeändertes Verf.) 100

4) Kondensation von APM·Hydrochl. mit Ameisensäure. Synthese d. 4-Phenyl-5(9)-anthracyl-oxazols. 101

5) Oxydation von APM·Hydrochlorid. 101

a) Durch Luftsauerstoff. 101

b) Nach M. WEISS und M. APPEL. 101

c) Mit Fehling'scher Lösung. 103

d) Oxydation mit Jod (Präparative Methode). 103

6) Monohydrazon des 9-Anthracyl-phenyl-glyoxals. 104

7) Darstellung und Reaktionen des freien 9-Anthracoyl-phenyl-methylamins. 104

a) Mit Diazomethan.

b) Durch Abstumpfen mit Na-acetat.

8) Quantitative Best. des Enaminolgehalts durch Titration von APM·Hydrochl. und der freien Base. 107

a) Titration von APM-Hydrochl. (Tabelle 2). 107

b) Titration des freien 9-Anthracoyl-phenyl-methylamins (Tabelle 3). 108

9) Reduktion des Diketons. 110

a) Mit Na-amalgam. 110

b) Durch katalytische Hydrierung. 110

c) Mit $SnCl_2$ und Salzsäure bei erhöhter Temperatur.

d) Mit $SnCl_2$ und Salzsäure bei Raumtemperatur. Synthese d. 9-Anthracoyl-phenyl-carbinols. 110

10) Für das Hydroxyketon charakteristische Reaktionen. 111

11) a) Reaktion mit Acetanhydrid. Bildung d. 9-Anthracoyl-phenyl-acetoxymethans. 111

b) Oxydation zum Glyoxal. 111

11) Quantitative Bestimmung des 9-Anthracoyl-phenyl-carbinol-Endiols. 112

Tabelle 4 113

IV. Versuche mit Mesitoyl-phenyl-methylammonium-chlorids. MPM·Hydrochlorid. 113

1) Oxydation des MPM·Hydrochlorids. 113

a) Mit Jod. 113

b) Mit TR-Lösung. 114

c) Durch Luftsauerstoff. 114

d) Mit Fehling'sche Lösung. 114

2) Darstellung des Mesitoyl-phenyl-methylamins. 115

3) Quantitative Bestimmung des Enaminolgehaltes. 116

Tabelle 5 (MPM·Hydrochlorid). 116

Tabelle 6 (Aminoketon) 117

V. Quantitative Bestimmung des Stilbendiols und des o,o'-Bis-(trifluor-methyl)stilbendiols. 118

1) Bestimmung des unsubstituierten Stilbendiols. 118

Tabelle 7 118

2) Synthese des o,o'-Bis(trifluor-methyl)benzoins. 119

3) Quantitative Bestimmung des o,o'-Bis-(trifluor-methyl)stilbendiols. Tabelle 8 120

Zusammenfassung. 121

Neu hergestellte Verbindungen. 123

Inhaltsangabe. 126

Literaturübersicht. 132

L i t e r a t u r ü b e r s i c h t .

1) H.v. Euler, B. Eistert. Chemie der Reduktone und Reduktonate. Ferdinand Enke-Verlag (Stuttgart) 1957

2) B. Eistert und Chem. Ber. 88, 991

3) L. Pauling. The nature of the chemical bond. (Ithaca, Nex York, 1939)

4) F. Arndt und C. Martius. Liebigs Ann. Chem. 449,228 (1932)

B. Eistert und F. Merkel. Chem. Ber. 86, 8861/87 (1953)

5) R.C. Fuson und Mitarb. JACS 61, 975, 2010, (1939)
62, 600, 2091, 2962 (1940)
63, 1500, 1679, 2645, 2648 (1941)
64, 2152, (1942)
65, 915, (1943)

6) C.A. Buehler und J.O. Harries. JACS 72, 5015 (1950)

7) B. Eistert und H. Munder. Chem. Ber. 88, 215 (1955)

8) F. Kramer und W. Crum. Chem. Ber. 86, 1586 (1953)

9) W.R. Nes und A. Burger. JACS 72, 5413 (1950)

10) J.J. Jones und P.B. Tinker. J. Chem. Soc. (London) 1955, 1286

11) F. Bergmann und S. Israelashwili. JACS 67, 1951 (1945)

12) R. Jones. JACS 67, 1556 (1945)

13) Y. Hirshberg, F. Bergmann. JACS 72, 5118 (1950)

14) R. Wollheim. Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1958

15) Diese Beobachtung wurde erstmals von den Herren G. Bock und W. Schade im Darmstädter Labor gemacht.

15_a) B. Eistert, H. Schneider, R. Wollheim. Chem. Ber. 92, (1959)

16) M. Weiss und M. Appel. JACS 70, 3666 (1948)

17) H. Bredereck und G. Theilig. Chem. Ber. 86, 88 (1953)

18) F. Jourdan. Ber. dtsch. Chem. Ges. 16, 618 (1883)

19) W. Dilthey und P. Scheidt. J. prakt. Chem. 142, 125 (1935)

20) H. Erlbach Ber. dtsch. Chem. Ges. 68, 534 (1934)
H. Ohle Ber. dtsch. Chem. Ges. 67, 1750 (1933)
21) R. Weidenhagen und R. Wegner. Ber. dtsch. Chem. Ges. 72, 2010 (1939)
22) B. Eistert und H. Munder. Chem. Ber. 88, 226 (1955)
23) R. Pschorr und J. Schröter. Ber. dtsch. Chem. Ges. 35, 2727 (1902)
24) F. Cramer und W. Krum. Chem. Ber. 86, 1589 (1953)
25) B. Eistert und W. Schade. Chem. Ber. 91, 1406 (1953)
26) E. Müller und W. Wiesemann. Liebigs Ann. Chem. 532, 120 (1937)
L. Michaelis und Mitarb. JACS 59, 1246 (1937)
60, 202, 214 (1938)
70, 624 (1948)
R. Criegee und K. Klonk. Liebigs Ann. Chem. 561,1 (1949)
27) R.P. Barnes und J.V. Tulane. JACS 62, 894 (1940
28) L.F. Fieser, J.L. Hartwell, J.E. Jones. Org. Synth. 20, 11
29) L.E. Hinkel und Mitarb. J. Chem. Soc. (London) 1936, 339
30) F.R. Greene und Mitarb. JACS 77, 3852 (1955)
31) W. Schlenk. Liebigs Ann. Chem. 463, 1-97 (1928)
32) Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie. Bd. VIII, 274-82 Georg Thieme Verlag (Stuttgart) (1952)
33) H. Staudinger. Ber. dtsch. Chem. Ges. 46, 3530, 3535 (1913)
33 a) E. Knoevenagel. Liebigs Ann. Chem. 402, 117 (1914)
34) A. Mchenzie und H. Wren. J. Chem. Soc. (London) 93, 2311 (1908)
35) S.S. Jenkins und Mitarb. JACS 52, 5202 (1930)
36) S.S. Jenkins. JACS 53, 3115 (1931)
37) A. Weissberger und Mitarb. Liegigs Ann. Chem. 478, 127 (1930)
38) B. Barnett und J.W. Cook. J. Chem. Soc. (London) 1924, 1084
39) W.E. Bachmann, M.C. Klötzel. J. org. Chem. 3, 55-61 (1938)

40) A. Weissberger und D.B. Glass. JACS 64, 1724 (1942)
41) A. Klages. Ber. dtsch. Chem. Ges. 32, 1564 (1899)
42) S. Gabriel. Ber. dtsch. Chem. Ges. 41, 1128 (1908)
42 a) F. Weygand. Chem. Ber. 73, 1284 (1940)
43) C.H. Grundmann und E. Kober. J. org. Chem. 21, 641 (1956)
44) R. Gray und R.C. Fuson. JACS 56 739 (1934)

Lebenslauf.

31. 5. 1930	Geboren als Sohn des Bergmanns Heinrich Schneider und seiner Ehefrau Ottilie, in Riegelsberg, Saar.
August 1941	Besuch der ehemaligen "Hindenburgschule" (Reformrealgymnasium) in Saarbrücken.
Juni 1950	Reifeprüfung an der Oberrealschule für Jungen in Saarbrücken.
Oktober 1951	Beginn des Chemiestudiums an der Universität in Innsbruck.
Oktober 1956	Wechsel des Studienortes von Innsbruck nach Graz.
3. 10. 1957	Mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung (Dissertationsreife), abgelegt an der Universität in Graz.
Oktober 1957	Beginn der Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. B. Eistert an der Universität des Saarlandes.
Juli 1958	Beendigung der Diplomarbeit. Anschließend wurde die vorliegende Doktorarbeit, ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. B. Eistert, begonnen.

Lebenslauf.